

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 234, Heft 2

22. Oktober 1937

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 75.¹⁾

Über die Sulfide des Titans

Von WILHELM BILTZ und PAUL EHRLICH

Mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL

Mit 3 Abbildungen im Text

Die Literatur über schwefelhaltige Titanpräparate ist ziemlich reich. Wenn wir uns nur auf einige besonders wesentliche Fortschritte beschränken, können wir drei Zeitabschnitte unterscheiden. In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts stellte BERTHIER ein Titansulfid durch gleichzeitige Einwirkung von Schwefel, Soda und Kohle auf Titandioxyd dar; ROSE gelangte zum gleichen Ziele mit Schwefelkohlenstoff; EBELMEN gab das in der Folge erfolgreichste Verfahren, Umsetzung von Titanetrachlorid mit Schwefelwasserstoff, an. Im zweiten Zeitabschnitte widmete 1886 OTTO VON DER PFORDTEN²⁾ unter Zugrundelegung der EBELMEN'schen Reaktion den Titansulfiden eine ausführliche Arbeit, in der das Verfahren und der Reaktionsverlauf bei der Darstellung von TiS_2 und erstmalig seine Reduktion zu Titansesquisulfid und Monosulfid untersucht wurde. Während der dritten Zeitspanne setzte einerseits die physikalische Untersuchung der Titansulfide ein: WEDEKIND und HAUSKNECHT maßen 1913 magnetische Eigenschaften von TiS_2 , Ti_2S_3 und TiS ; I. OFTEDAL³⁾ bestimmte 1928 die Gitterstruktur des Disulfids. Andererseits wurde die Entstehung der Sulfide in Abhängigkeit von der Temperatur 1934 systematisch von J. KLEFFNER⁴⁾ untersucht, einmal dadurch, daß die EBELMEN'sche Reaktion bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt wurde, und dann durch den thermischen Abbau von Disulfid bis zu Temperaturen von 2000° hinauf. Dabei ergab sich mit Sicherheit die Existenz des

¹⁾ Mitteilung 74: W. BILTZ, J. LAAR, P. EHRLICH u. K. MEISEL, Über die Sulfide des Iridiums, Z. anorg. u. allg. Chem. **233** (1937), 257.

²⁾ O. VON DER PFORDTEN, Lieb. Ann. **234** (1886), 257.

³⁾ I. OFTEDAL, Z. phys. Chem. **134** (1928), 301.

⁴⁾ J. KLEFFNER, Metall u. Erz **31** (1934), 307.

Sesquisulfids; es traten keine Erscheinungen zutage, die auf eine intermediäre Verbindung zwischen diesem und dem Disulfid schließen ließen; ebensowenig konnten zwischen dem Sesquisulfid und einem Präparate von etwa der Zusammensetzung $\text{TiS}_{1,2}$ Besonderheiten entdeckt werden, weswegen das genannte Präparat als feste Lösung angesprochen wird. Schließlich veröffentlichte 1934 PICON¹⁾ eine Zusammenfassung seiner ausführlichen Untersuchungen aus dem Gebiete zwischen $\text{TiS}_{1,67}$ und $\text{TiS}_{1,25}$; als Ausgangsstoff wurde aus TiO_2 ein Präparat $\text{TiS}_{1,33}$ dargestellt, das durch Aufschwefeln in $\text{TiS}_{1,5}$ bzw. $\text{TiS}_{1,67}$ oder durch Schwefelentzug im Vakuum in $\text{TiS}_{1,25}$ überführt werden konnte. PICON arbeitete insofern mit modernen Mitteln, als ein vakuumdichter Hochtemperaturofen verwendet wurde, beschränkte sich aber hinsichtlich der Festlegung der Stoffe als „Verbindungen“ auf den präparativ-analytischen Weg.

Die nachstehenden Versuche ergänzen die vorliegenden Kenntnisse in doppelter Weise: einmal durch die Tensionsanalyse der höheren Sulfide, wobei das Titantrisulfid neu aufgefunden und charakterisiert wurde; die Tensionsanalyse konnte über das Titandisulfid bis zur Konzentration $\text{TiS}_{1,48}$ herunter durchgeführt werden. Zweitens durch die Herstellung und röntgenographische Kennzeichnung der niederen Sulfide, wobei sich als Kristallarten ergaben: die Titansesquisulfidphase, das Titanmonosulfid mit nur engem Homogenitätsbereiche und Titansub-sulfidpräparate, die vor allen vergleichbaren Titansulfiden durch einen merklichen Dampfdruck ausgezeichnet sind. Die glatte Herstellung dieser niederen Sulfide wurde dadurch möglich, daß zur Synthese aus den Elementen gegenwärtig metallisches Titan zur Verfügung steht. Für die freundliche Überlassung sehr hochwertigen elementaren Titans sind wir Herrn Dr. W. KROLL, Laboratorium Bel'Air, Luxemburg, zu großem Danke verpflichtet.

Dem in den nachstehenden Kapiteln: „höhere Titansulfide“, „niedere Titansulfide“, „Reaktionsvermögen und Dichten von Titansulfiden“ mitzuteilenden Berichte sei eine Bemerkung über unser Analysenverfahren vorausgeschickt, das in sämtlichen Fällen Anwendung fand.

Analysenverfahren. Die Sulfide wurden wie üblich im Sauerstoffstrom abgeröstet, das Titan wurde als Dioxyd ausgewogen und die Röstgase wurden in trockener, erhitzter Soda aufgefangen und weiter auf Bariumsulfat verarbeitet. Aber es bestand dabei insofern

¹⁾ PICON, Bull. Soc. chim. [5], 1 (1934), 919.

ein Bedenken, als mit reinem Sauerstoff die Verbrennung unter Umständen allzu stürmisch unter Versprühen des Röstgutes erfolgt; eine Verdünnung des Sauerstoffs etwa mit Stickstoff erschien wegen der Möglichkeit einer Nebenreaktion nicht ratsam und abgesehen davon erwies es sich als viel bequemer, die Abröstung mit Sauerstoff unter Unterdruck zu beginnen, sie durch stärkere Sauerstoffdosierung und Temperatursteigerung fortzuführen und schließlich in Sauerstoff von Atmosphärendruck bei Gebläsetemperatur zu beenden. Diese Art der Verbrennungsanalyse mit einstellbarem Sauerstoffdrucke hat sich hier bei Sulfiden und auch sonst bewährt.

Zur Aufnahme des Schiffchens mit Substanz dient ein Quarzrohr, das auf der einen Seite ein engeres Verlängerungsstück mit entwässerter Soda besitzt; an dies Stück schließt sich eine leere Sicherheitswaschflasche, eine Waschflasche mit verdünnter Sodalösung und eine Leitung zum Manometer und zur Wasserstrahlpumpe an. Die andere, weite Seite des Quarzrohres führt über ein einfaches Trockensystem mit Blasenähler zu einem Reduzierhahn, jenseits dessen eine 1-Liter-Pufferflasche mit Manometer liegt, die während des Versuches von einer Bombe aus dauernd mit Sauerstoff von 1 Atmosphäre Druck gefüllt erhalten wird. Man evakuiert das Gerät zunächst bei geschlossenem Reduzierhahn bis 15 mm, stellt dann den Reduzierhahn so, daß ein ruhiger Sauerstoffstrom von etwa eben diesem Drucke durch die Apparatur fließt und beginnt vorsichtig mit dem Erhitzen der Probe, bis Zündung erfolgt. Die Zündungstemperaturen wurden unter diesen Bedingungen beim Titandisulfid mit fächelnder Bunsenflamme erreicht, bei den niederen Titansulfiden mit einer kleinen Gebläseflamme. Die Probe brennt ruhig ab, nach Bedarf unter Nachhilfe durch Erwärmen von außen. Die Erhitzung und der Sauerstoffdruck werden nun innerhalb etwa $\frac{1}{2}$ Stunde bis zur vollen Gebläsehitze und 1 Atmosphäre gesteigert und die Verbrennung unter diesen Bedingungen in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde zu Ende geführt. Das Titandioxyd war, wie zahlreiche Proben ergaben, gewichtskonstant und schwefelfrei.

1. Höhere Titansulfide (TiS_3 und TiS_2); Tensionsanalyse

§ 1. Präparatives. Es wurde das auf EBELMEN zurückgehende Verfahren der Umsetzung von Titantrichlorid mit Schwefelwasserstoff und die Synthese aus den Elementen benutzt.

a) Die Darstellung von Titandisulfid aus TiCl_4 und H_2S ist als die übliche in der Lehrbuchliteratur beschrieben¹⁾. Wir vermischten den aus erwärmtem Titantrichlorid (Siedepunkt 135,5—136,5°) entwickelten Dampf mit einem durch vorherige Kondensation gereinigten und getrockneten Schwefelwasserstoffstrom und leiteten das Gemisch durch ein 480—540° warmes Glasrohr. Bei Verwendung von etwa 50 g TiCl_4 erhielt man in 3—5 Stunden eine

¹⁾ H. u. W. BILTZ, Übungsbeispiele aus der unorganischen Experimentalchemie, 3./4. Auflage 1920, S. 87. Leipzig, W. Engelmann.

Ausbeute von 30—40% der theoretischen Menge Titandisulfid, das zur Entfernung der Hauptmenge anhaftenden Chlorids noch 2 Stunden bei der Darstellungstemperatur in reinem Schwefelwasserstoff nachbehandelt wurde. Die am besten kristallisierten Teile wurden zur weiteren Verwendung ausgelesen. Ein solches Präparat enthält indessen, worauf bisher wohl noch nicht überall geachtet wurde, merkliche Mengen Chlors. Beispielsweise gab die Analyse:

	I	II	
Ti	42,8%	42,8%	42,8%
S	55,9	56,0	55,9
Cl	—	—	1,1
	98,7	98,8	99,8

Mittel; bzw. $\left\{ \begin{array}{l} 42,5 \text{ Ti} \\ 55,9 \text{ S} \\ 1,4 \text{ TiCl}_4 \end{array} \right\} \text{ Ti : S} = 1 : 1,97$

Ein weiteres Nachbehandeln des Präparates im Schwefelwasserstoffstrome beseitigte den Chlor-Rest nicht. Von einer Nachbehandlung im Kohlendioxydstrome ist abzusehen, weil bei beginnender Rotglut das Gas nicht ohne Einwirkung auf das Präparat bleibt. Man machte den Versuch, die Ausbeute dadurch zu verbessern, daß man in einem besonders gebauten Gerät mit Umwegsleitung das nicht umgesetzte Titan-tetrachlorid aus der Vorlage wieder durch das heiße Rohr schickte und dieses Hin- und Herverdunsten mehrfach wiederholte. Indessen entspricht der Wirkungsgrad nicht dem Aufwand, eine Abscheidung von Sulfochloriden in den Tetrachloridkölbchen ist nicht zu vermeiden und ebensowenig eine gelegentliche Verstopfung der Hähne.

Eine vollständige Beseitigung des Chlorids gelingt durch mehrfaches Erhitzen der Präparate mit überschüssigem Schwefel in Druckröhren. Dabei entsteht zunächst das höchste Titansulfid, das graphitfarbige Titantrisulfid. Durch Abbau dieses Trisulfids ließ sich Titandisulfid chlorfrei erhalten. Man verfuhr dazu, wie es in dieser Arbeitsreihe mehrfach beschrieben ist¹⁾, beispielsweise mit 4 g Roh-Titandisulfid und 3 g Schwefel so, daß man das Gemisch zunächst 3 Tage im Druckrohre auf 600° erhitzt hielt, öffnete, die flüchtigen Anteile im Vakuum-Heizexsikkator bei 100—150° entfernte, das immer noch etwas chlorhaltige Präparat nach Zugabe von etwas Schwefel nochmals 2 Tage bei etwa 600° schmorte und wiederum die leicht flüchtigen Anteile beseitigte. Ein solches Produkt besteht, wenn es richtig hergestellt ist, aus dem graphitartigen Trisulfid und dem unverbrauchten Überschuß an Schwefel. Die nachfolgende Zusammenstellung gibt die Pauschalzusammensetzungen der Präparate, die für den tensimetrischen Abbau dienten. Auf Grund der tensimetrischen Messungen (§ 2) ist es leicht, nach Wunsch aus solchen Präparaten zu einem Trisulfid oder Disulfid zu gelangen.

¹⁾ Vgl. z. B. bei den Iridiumsulfiden W. BILTZ, J. LAAR, P. EHRLICH u. K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **233** (1937), 259.

Protokoll-Nr.	Benutzt für Abbau	Analyse	Atomverhältnis Ti : S	Bemerkung
10	I	Ti 30,3% S 69,3 99,6	1 : 3,42	Cl noch qualitativ nachweisbar
31	III	Ti 38,7% S 60,8 99,5	1 : 2,35	Aus einem noch schwefelreicheren Schmorpräparat erhalten
40	IV	Ti 24,8% S 74,9 99,7	1 : 4,51	Cl kaum nachweisbar

b) Darstellung höherer Titansulfide aus den Elementen. Das von Herrn Dr. KROLL zur Verfügung gestellte Titan war im Hochvakuum gesintert und besaß laut Werksanalyse den Feingehalt von 99,9% Ti und einen Sauerstoffgehalt nicht über 0,1%. Es wurde hier charakterisiert durch das Röntgenbild (vgl. Kapitel II, Abb. 2) und einige von Herrn F. WIECHMANN und Fr. A. RINK ausgeführte Analysen, wobei das Metall im Chlorstrom¹⁾ aufgeschlossen und das Aufschlußgut maßanalytisch nach SOMEYA bzw. gewichtsanalytisch als TiO_2 bewertet wurde. Gef. 99,7 bzw. 99,8% Ti. Für die Sulfidsynthesen mußte das elementare Titan zerkleinert werden. Diese Aufbereitung machte bei der großen Härte und Zähigkeit des Materials Schwierigkeiten; man erhielt bei der Verarbeitung mit Meißeln und im Stahlmörser schließlich etwa stecknadelknopfgroße und noch kleinere Plättchen, aus denen die von den Werkzeugen eisenhaltig gewordenen Teile magnetisch ausgesucht wurden. 1,5 g aufbereiteten Titans wurden mit 4 g Schwefel zunächst in Supremaxdruckröhren 4 Tage bei 650° erhitzt. Die in dem Präparat noch vorhandenen Metallstückchen wurden gesondert nochmals zerkleinert und zusammen mit dem erhaltenen Sulfid (insgesamt etwa 3 g) unter Zugabe von 1,7 g Schwefel nochmals 2 Tage im Druckrohr bei 600° geschmort. Die Pauschalzusammensetzung des Präparates entsprach der Formel $\text{TiS}_{4,10}$. Wie der tensimetrische Abbau (Versuchsreihe V) zeigte, bestand dieses Präparat aus Titantrisulfid und überschüssigem

¹⁾ Beim Erhitzen im Sauerstoffstrom liefen die Titanstückchen nur an, verbrannten aber nicht. Der Chloraufschluß erforderte eine sorgfältige Fernhaltung bzw. Befreiung des Chlors von Luft und Feuchtigkeit; andernfalls blieb ein nennenswerter Teil des Titans als Oxyd im Aufschlußschiffchen zurück; im besten Falle waren dies 1,1%, die bei der Auswertung der Analyse dem in der Vorlage gefundenen Titan addiert wurden.

Schwefel. Eine freilich nur sehr geringe Menge Titanmetalls hatte sich der Aufschwefelung entzogen, weswegen (vgl. Abb. 1) der Druckabfall dieser Disulfidisoothermen nicht genau bei TiS_2 , sondern bei $\text{TiS}_{1,92}$ liegt.

§ 2. Die Tensionsanalyse. Der tensimetrische Abbau der schwefelreichen Präparate vollzog sich nach unserer üblichen Arbeitsweise völlig glatt. Die zur Druckeinstellung jeweils benötigte Zeit betrug höchstens 3 Stunden. Wo auf Umkehrbarkeit der Dissoziation durch Druckeinstellung von oben geprüft wurde, verlief diese ebenfalls in wenigen Stunden und führte zu übereinstimmenden

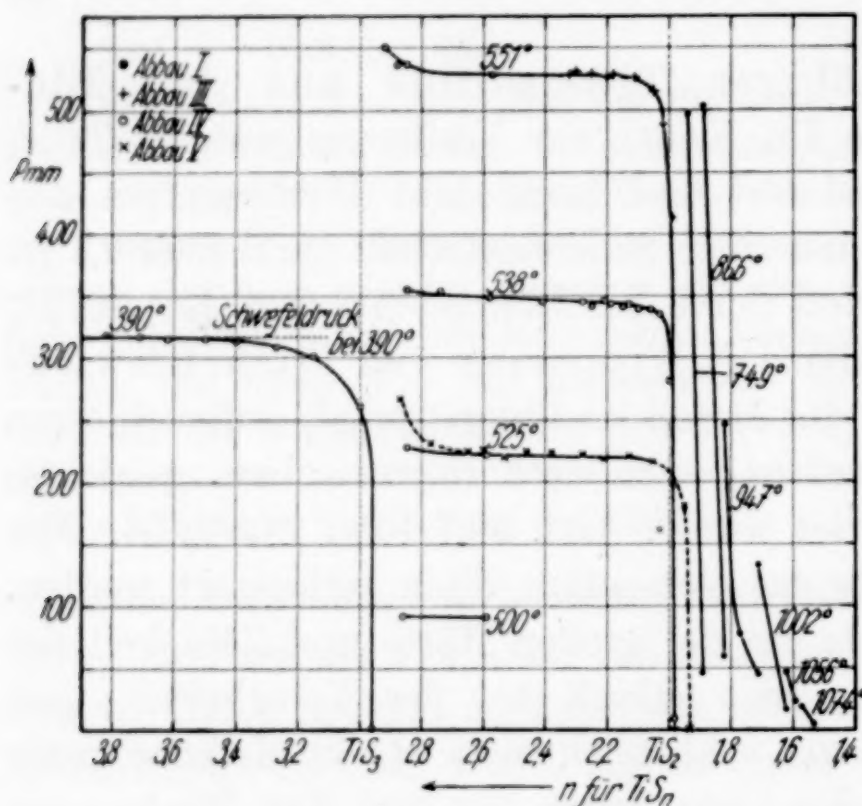


Abb. 1. Isothermen
zum System Schwefel/höhere Titansulfide

führte Abbaureihe wurde hier nicht wiedergegeben, weil das Präparat chlorhaltig war; ebensowenig ein Abbau-Abschnitt, bei dem, wie sich herausstellte, der Bodenkörper ein Ungleichgewichtsgemisch von TiS_3 , TiS_2 und S war.

Die Isothermen beginnen mit einer Horizontalen bei 390° , deren Druckwert gleich dem Dampfdrucke freien Schwefels ist; es folgt bei $n = 3$ ein scharfer Abfall, womit der Existenznachweis des Titantrisulfids erbracht ist. Das Trisulfid bildet mit dem Disulfid ein Zweiphasensystem. Die bei 500° , 525° , 538° und 551° gemessenen Drucke bestimmen in nahezu idealer Weise Horizontalen, deren Endigung normalerweise scharf bei $n = 2$, d. h. beim Titan-disulfid liegt. Unterhalb des Disulfids folgt ein Mischkristallgebiet, das durch Kurvenstücke zwischen 749° und 1140° bis zu der Boden-

Ergebnissen. Die Versuchsergebnisse sind in der üblichen Weise (p Druck in mm Hg; n Atomzahl des Schwefels in der Formel TiS_n , u Einstellung von unten, o Einstellung von oben) auf Tabelle 1 und Abb. 1 dargestellt. Die Werte aus den verschiedenen Versuchsreihen mit den Präparaten verschiedener Herstellung und Herstellungsart ergänzen sich aufs beste; eine unter Bezifferung II ge-

körperkonzentration von $n = 1,48$ belegt ist. Ein weiterer Abbau läßt sich in einer Quarzapparatur nicht durchführen.

Tabelle 1
System: Schwefel/Titansulfide

A. Ausgangspräparate aus $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{S}$ hergestellt
und durch Aufschwefeln weiterbehandelt;
für Versuchsreihe IV: $\text{TiS}_{4,51}$; für Reihe III: $\text{TiS}_{2,34}$; für Reihe I: $\text{TiS}_{3,42}$

390°. Präparat Protokoll-Nr. 40; Versuchsreihe IV

p_u	322	320	318	317	315	315	313	308	301	261	1 ;	317
n	4,11	4,03	3,82	3,71	3,62	3,50	3,40	3,27	3,15	3,00	2,96;	$n = \infty$ (freier Schwefel)

500°. Präparat Protokoll-Nr. 41; Versuchsreihe IV

p		u 92	u 91; o 92
n		2,86	2,59

525°. Präparat Protokoll-Nr. 41; Versuchsreihe IV

p		u 228	u 223; o 220
n		2,85	2,59

538°. Präparat Protokoll-Nr. 41; Versuchsreihe IV

p	o 355	u 353; o 355	u 349; o 347	u 345	u 345	u 340; o 342	u 346	u 343
n	2,85	2,74	2,58	2,41	2,28	2,25	2,21	2,19

p	u 341	u 343; o 342	u 339	u 339	u 335	u 281	u 9
n	2,15	2,13	2,10	2,06	2,03	2,00	1,98

551°. Präparat Protokoll-Nr. 41; Versuchsreihe IV;
ab $n = 2,32$ Präparat Protokoll-Nr. 31; Versuchsreihe III

p	u 550	u 536	u 536	u 529; o 526	u 528	u 531	u 529	u 526	u 528	u 526
n	2,92	2,88	2,85	2,57	2,32	2,30	2,25	2,20	2,18	2,11

p	u 515	u 489	u 413	u 1
n	2,05	2,02	1,99	1,98

Präparat Protokoll-Nr. 10; Versuchsreihe I¹⁾

749°			866°		947°				
p_u	497	47	p_u	504	60	p_u	247	78	45
n	1,94	1,89	n	1,89	1,82	n	1,82	1,77	1,71

1002°			1056°		1074°				
p_u	133	17	p_u	47	23	p_u	19	5	0
n	1,71	1,62	n	1,62	1,59	n	1,57	1,53	1,53

¹⁾ Die Versuche zwischen $\text{TiS}_{3,42}$ bis $\text{TiS}_{1,95}$ sind in die Tabelle nicht mit einbezogen, weil sie als Vorversuche mit noch schwach chlorhaltiger Substanz gegenüber den Versuchen der Reihe IV nichts bieten.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

B. Ausgangspräparat synthetisch aus elementarem Titan und Schwefel, $\text{TiS}_{4,10}$										
Protokoll-Nr. 50, Versuchsreihe V										
390°. Präparat Protokoll-Nr. 50										
p_u	319	317	318	315	313	299	280	97	0 ;	317
n	3,37	3,23	3,18	3,13	3,10	3,05	2,99	2,93	2,92;	$n = \infty$ (freier Schwefel)
525°. Präparat Protokoll-Nr. 51										
p_u	267	232	225	226	220	o 225	224	222	u 218; o 220	221
n	2,87	2,77	2,65	2,60	2,53	2,46	2,38	2,27	2,21	2,13
p_u	217		181	0						
n	2,05		1,95	1,93						
Präparat Protokoll-Nr. 52										
749°			947°			1002°				
p_u	310	7	472	32		83	22			
n	1,90	1,82	1,82	1,66		1,66	1,60			
1074°					1140°					
p_u	54	17	9	5	20	10	4	0		
n	1,60	1,56	1,54	1,52	1,52	1,50	1,49	1,48		

§ 3. Eigenschaften des Titantrisulfids. Die Zusammensetzung läßt sich aus dem Zustandsdiagramm ablesen und sei außerdem noch durch die folgende Analyse erläutert:

	Ber. für TiS_3	Gefunden	Ti : S = 1 : 2,96
Ti	33,25%	33,48%	
S	66,75	66,25	
		99,73	

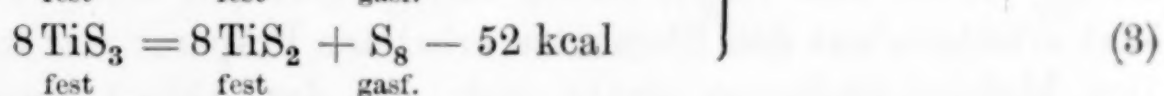
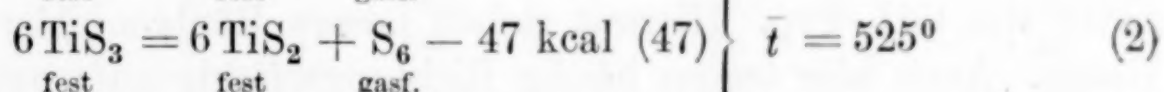
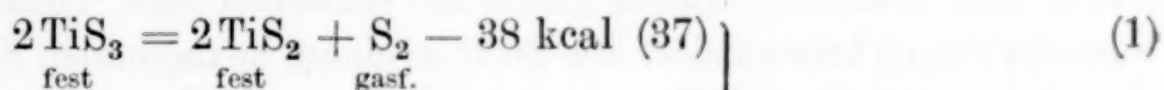
Die Darstellung des Trisulfids ergibt sich aus dem Vorstehenden: Entschwefeln eines im Druckrohre mit Schwefelüberschuß aufgeschwefelten aus Disulfid oder aus niederem Titansulfid oder aus den Elementen erhaltenen Präparates. Titantrisulfid sieht genau so aus wie Graphit und färbt auch so ab. Das Röntgenbild (vgl. Kapitel II) ist von dem des Disulfids verschieden; zweifellos liegt ein Schichtengitter vor; eine Strukturaufklärung lag zunächst außerhalb des Arbeitsplanes. Die DEBYE-Aufnahmen zeigten deutlich „Richtungseffekte“ wie sie entstehen, wenn bei der Pressung zur Herstellung der Stäbchen eine gewisse Parallelorientierung der Kristallite eingetreten ist. Am geringsten ausgeprägt war der Richtungseffekt bei dem aus den Elementen erhaltenen Trisulfid. Das Molekularvolumen von TiS_3 beträgt 44,8, wie aus der Zeichnung Abb. 3 Kapitel III abzulesen ist; die Dichte ist danach 3,22 bei 20°. Über das Verhalten gegenüber Reagenzien finden sich Angaben in der Vergleichstabelle

Kapitel III § 1. Titantrisulfid ist, wie das Zustandsdiagramm zeigt, nennenswert weder mit überschüssigem Schwefel noch mit Disulfid mischbar. Daher können über die Zersetzungstemperaturen und -drucke und damit über die Bildungswärme aus Disulfid und Schwefel die folgenden zuverlässigen Angaben gemacht werden:

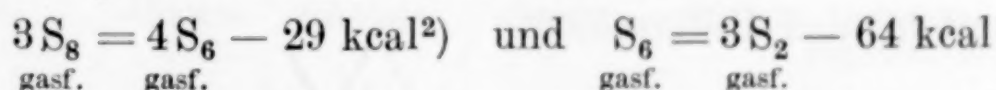
Tabelle 2
Zersetzungsdrucke von Titantrisulfid bei t°

t°	$\sum p$	p_2	p_6	p_8
500	91	38,5	43	9,5
525	223	83	112,5	27,5
538	349	122	181	46
551	529	173	280	76

$\sum p$ bedeuten die aus Abb. 1 abgelesenen mittleren Gesamtschwefeldrucke. Unter den obwaltenden Temperatur- und Druckverhältnissen war der vergaste Schwefel weit davon entfernt, einheitlich zu sein; es war also notwendig, die Gesamtdrucke in die Teildrucke für die Molekülarten S_2 , S_6 und S_8 zu zerlegen, was auf den von PREUNER geschaffenen Grundlagen genau so geschah, wie wir es früher u. a. bei der Dissoziation des Palladiumdisulfids gemacht haben¹⁾. Es folgen dann nach VAN'T HOFF aus den Werten der Tabelle 2 für die drei Schwefelmolekülarten die nachstehenden thermochemischen Gleichungen:



Wie früher beim Palladiumdisulfid wurde die Zuverlässigkeit dieser Auswertung kontrolliert, indem man mit den von PREUNER und SCHUPP gefundenen Dissoziationswärmen:

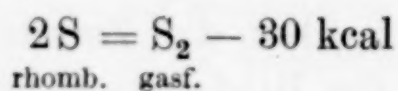


aus der Gleichung (3) bzw. (2) die Wärmebeträge für Gleichung (2) und (1) zurückberechnete. Die oben in Klammern beigelegten Werte passen völlig zu den unmittelbar berechneten. Für Gleichung (1) gibt der NERNST'sche Näherungssatz 33 kcal, also einen wesentlich

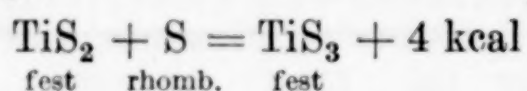
¹⁾ W. BILTZ u. J. LAAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 263.

²⁾ An der in Anmerkung 1) zitierten Stelle ist ein Druckfehler zu berichtigen; statt 29 kcal ist dort 39 kcal angegeben.

kleineren Wert. Durch Einsetzen der Verdampfungswärme rhombischen Schwefels:



in Gleichung (1) erhält man schließlich für die Bildungswärme des Titantrisulfids aus festem Schwefel und festem Titandisulfid den folgenden Betrag:



§ 4. Angaben über das Titandisulfid. Titandisulfid kann chlorfrei am einfachsten dargestellt werden, wenn elementares Titan zur Verfügung steht; das aus Titanetrachlorid und Schwefelwasserstoff erhaltene Präparat wird entchlort, wie beschrieben. Wir erhielten folgende Analysen:

	Ber. für TiS_2	Bei Abbau III	Bei Abbau IV	Bei Abbau V (aus den Elementen synthetisch)
Ti	42,76%	42,77%	43,00%	43,51%
S	57,24	57,05	56,62	56,03
		99,82	99,62	99,54

Das letzte Präparat enthielt, wie erwähnt und wie die Analyse zeigt, noch einen geringen Titanüberschuß. Unsere Präparate besaßen das bekannte messingfarbene Aussehen des Titandisulfids. Nach OFTEDAL kristallisiert der Stoff in einem hexagonalen Schichtengitter von CdI_2 -Typ. Hiermit stehen unsere Röntgenbilder im Einklange. Auch hier traten häufig Richtungseffekte auf; nur das zuletzt erwähnte aus den Elementen erhaltene Präparat war frei davon. Das Molekularvolumen ergibt sich aus der Abb. 3 gemittelt zu 34,8 ($d_{20} = 3,22$). Nach OFTEDAL ist MV_R 32,5 und $MV_{\text{pyk.}}$ 33,8; beide Werte sind wesentlich kleiner, und es überschreitet die Differenz den sonst zwischen röntgenographischen und pyknometrischen Werten bestehenden Unterschied.

II. Niedere Titansulfide; röntgenographische Phasenbegutachtung

Wie bemerkt, versagt ein Quarzgerät bei der tensimetrischen Untersuchung von Titansulfiden unterhalb des Sesquisulfids. Eine Untersuchung durch thermische Analyse dürfte auf Schwierigkeiten stoßen, weil, wie KLEFFNER fand, die Schmelzpunkte dieser Stoffe sehr hoch liegen. Wir bedienten uns der röntgenographischen Begutachtung, nicht mit dem Ziele, Strukturen zu bestimmen, sondern

zunächst lediglich zur Beurteilung der Zahl der Phasen und zur annähernden Ermittlung ihrer Zusammensetzung bzw. ihrer Grenzen. Hierüber war bisher nichts irgend Zuverlässiges bekannt; denn auf dem rein präparativ-analytischen Weg ist man hier ganz dem Zufall ausgeliefert.

§ 1. Zur Darstellung der niederen Titansulfide diene a) der Abbau höherer Titansulfide im Wasserstoffstrom, b) die Synthese.

a) Die Reduktion Titandisulfids mit Wasserstoff ist von VON DER PFORDTEN in Platingeräten bei möglichst hoher Temperatur bis zum Monosulfid durchgeführt worden. Wir benutzten als Ausgangsstoff ein aus TiCl_4 gewonnenes Titandisulfid, bei dem es hier auf einen kleinen Chlorgehalt nicht ankam; denn dieser wurde bei der Reduktion doch alsbald beseitigt. Es wurde ein im Palladiumkontakt von Sauerstoff befreiter und sorgfältig getrockneter Wasserstoff und ein Erhitzungsrohr aus Porzellan verwendet. Die Reihenfolge der Versuche ist in der folgenden Zusammenstellung gegeben:

Abbau von Titansulfid im Wasserstoffstrom

Protokoll-Nr.	Zeit in Stunden	t^0	Schwefelgehalt n	
			des Ausgangsstoffes	des Endproduktes
90	2	750	1,9	1,36
91	6	1170	1,36	1,13
92	6	540	1,9	1,44
—	6	650	1,44	1,39
93	9	900	1,39	1,24
94	6	1000	1,9	1,20

Nach der Erhitzungstemperatur geordnet ergibt sich die nachstehende Folge:

t^0	540	650	750	900	1000	1170
n :	1,44	1,39	1,36	1,24	1,20	1,13
Farbe:	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz-violettstichig	dunkelviolett

Nach dieser Methode sind also Präparate zwischen dem Sesquisulfid und dem Monosulfid leicht zugänglich.

b) Bei der Synthese aus metallischem Titan unter Druck galt es, zunächst den Schwefel an das Titan zu binden und dann das Präparat zu homogenisieren. Es wurde daher zunächst, solange noch freier Schwefel vorhanden sein konnte, sehr langsam angeheizt, so daß die Temperatur erst in 2 Tagen bei Präparaten mit relativ

hohem Schwefelgehalt 800° bzw. bei schwefelarmen Präparaten 1000° erreichte; dann wurde 2—3 Tage hindurch bei 800 bzw. 1000° getempert. Zur Verwendung kamen Quarzdruckrohre, die eine gewisse Entglasung aber sonst keine Veränderung erlitten. Um bei den Subsulfiden eine Reaktion mit dem Quarz sicher auszuschließen¹⁾, brachte man der Vorsicht halber das Reaktionsgemisch in kleine Tiegel aus Sintertonerde und schmolz diese in passende Quarzrohre ein. Vor dem Zuschmelzen wurden die Druckrohre mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe evakuiert. Bei den Versuchen mit den Tiegeln wurde besonders vorsichtig bis 600° durch Tage hindurch angeheizt, ehe man die Temperatur bis 1000° steigerte; doch dürfte dies eine übertriebene Langsamkeit gewesen sein. Auf die beschriebene Weise wurden niedere Sulfide zwischen $\text{TiS}_{1,5}$ und $\text{TiS}_{0,35}$ dargestellt, und zwar meist mit weniger als 1 g Einwaage, sofern es sich um Präparate für die Röntgenprüfung handelte. In einigen Fällen ging man versuchstechnisch in genau der gleichen Weise statt vom Titanmetall von einem Titansulfid aus und mischte dies je nachdem es sich um eine Erhöhung oder Erniedrigung des Schwefelgehaltes handelte, mit Schwefel oder mit elementarem Titan.

§ 2. Die Röntgenbilder niederer Titansulfide. Die Röntgenbilder wurden nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren mit Cu_K -Strahlung, die durch Nickel gefiltert war, aufgenommen. $\text{TiS}_{1,5}$ -Präparate und solche mit niederem Schwefelgehalte gaben an sich Bilder mit starker Streustrahlung; diese wurde daher durch Aluminiumfolie abgeschwächt.

Tabelle 3 (S. 110) gibt das Protokoll über die niederen Sulfide, Abb. 2 einige charakteristische Bilder und zum Vergleiche ein Trisulfid-, ein Disulfid- und ein Titan-Bild. Alle Trisulfidbilder zeigen bei ≥ 110 der Abbildung starke Untergrundschwärzung und verwaschene Linien, die zum Vergleiche nicht oder nur mit Vorbehalt zu benutzen sind. Das Trisulfidbild ist, wie man indessen deutlich sieht, von dem des Disulfids durchaus verschieden; wie bereits erwähnt, liegen Kristalle mit Schichtengitter vor, die Bilder mit Richtungseffekten geben. Das reine Trisulfidbild ist auch bei Zusammensetzungen $n = 4,51$ und $3,42$, also bei großem Schwefelüberschusse beobachtet worden; das stimmt mit dem Zustandsdiagramm. Nach dem Diagramm ist der Homogenitätsbereich der Disulfidphase gegen höhere Schwefelgehalte scharf durch die stöchiometrische Formel TiS_2 begrenzt; mit abnehmendem Schwefel-

¹⁾ Titan selbst beginnt etwa bei 850° mit Quarz etwas zu reagieren.

gehalte schließt sich, wenn man tensionsanalytisch d.h. bei 866 bis 1074° begutachtet, ein mindestens bis $n = 1,47$ ausgedehntes Mischkristallgebiet an. Die Röntgenaufnahmen lassen ein entsprechendes

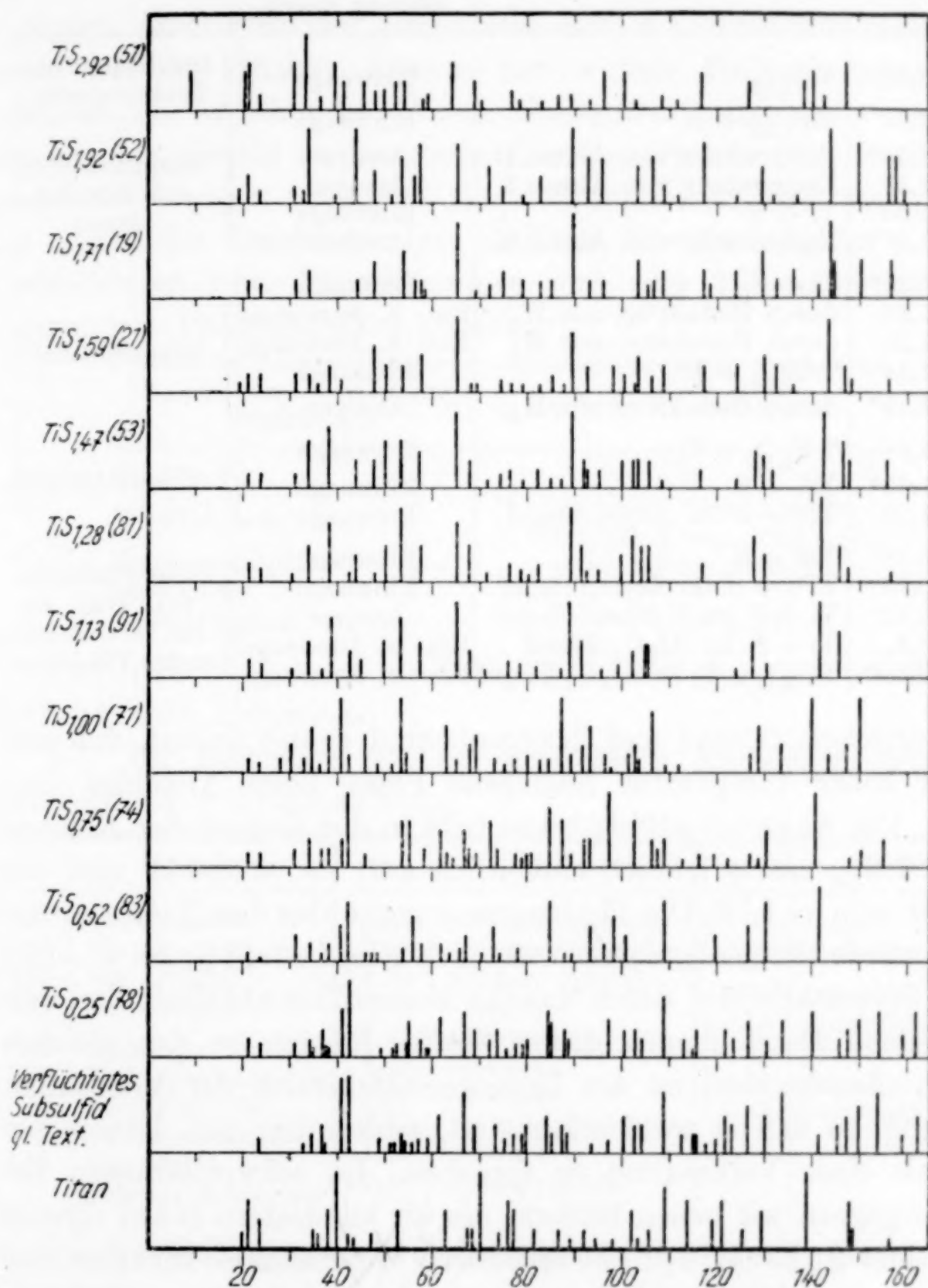


Abb. 2. Röntgenbilder von Titansulfiden

Mischkristallgebiet nicht erkennen; es treten bereits bei $n = 1,71$ Sesquisulfidlinien auf, womit das zwischen der Disulfidphase und der nachfolgenden Sesquisulfidphase zu erwartende inhomogene Zweiphasensystem nachgewiesen wäre. Der Unterschied zwischen

Tabelle 3
Röntgenbefund an niederen Titansulfiden

Proto- koll- Nr.	<i>n</i>	Darstellung	Begutachtung der Zusammen- setzung durch	Röntgenbefund
18	1,84	TiS _{1,53} + S	Einwaage	{ Disulfidbild ohne Richtungseffekt
19	1,71 ^{*1)}	TiS _{1,53} + S	Einwaage	
21	1,59*	Endprodukt von Abbau II	Analyse	{ Sesquisulfidbild mit Disulfid- linien
11	1,53	Endprodukt von Abbau I	Analyse	
70	1,50	Ti + S	Einwaage	
53	1,47*	Endprodukt von Abbau V	Analyse	
81	1,28*	Ti + S	Einwaage	{ Sesquisulfidbild
93	1,24	durch Reduktion mit H ₂	Ein- u. Auswaage	
94	1,20	durch Reduktion mit H ₂	Ein- u. Auswaage	
85	1,14	TiS _{1,28} + Ti	Einwaage	
91	1,13*	durch Reduktion mit H ₂	Analyse	
60	1,04	TiS _{1,97} + Ti	Einwaage	{ Monosulfidbild
71	1,00*	TiS + S	Einwaage	
73	1,00	TiS + S im Al ₂ O ₃ -Tiegel	Einwaage	
82	0,78	TiS + S	Einwaage	{ Subsulfidbilder; vgl. Text; bei Nr. 74 vielleicht einige TiS-Linien
74	0,75*	Ti ²⁾ + S im Al ₂ O ₃ -Tiegel	Einwaage	
83	0,52*	Ti + S im K-Masse-Tiegel	Analyse	
76	0,3 ₅	Ti + S im Al ₂ O ₃ -Tiegel	Ein- u. Auswaage	
78	0,25*	TiS _{0,35} + Ti im Al ₂ O ₃ -Tiegel	Ein- u. Auswaage	

tensimetrischem Befund und Röntgenbefund deutet darauf, daß sich die bei hoher Temperatur homogene Phase beim Abkühlen entmischt. Die Sesquisulfidphase tritt in der Gegend der Konzentration TiS_{1,5} zuerst leidlich einheitlich auf; sie erstreckt sich bis hinunter zu $n = 1,13$. Die Phasengrenze gegenüber dem Titanmonosulfid wurde röntgenographisch ziemlich scharf erfaßt³⁾; bei $n = 1,04$ ist das Sesquisulfidbild durch das des Monosulfids abgelöst; drei sehr verschiedene Darstellungen dieses Stoffes führten zu den gleichen Bildern. Anscheinend ist der Homogenitätsbereich der Monosulfidphase eng, so daß es wohl erlaubt ist, schlechthin von Titanmonosulfid als einer Verbindung zu sprechen. Im schwefelärmsten Bereiche begegnen wir neuen Bildern, die wir mindestens einer eigenen Phase, einer Subsulfidphase zuordnen. Wesentlich ist zunächst, daß selbst das schwefelärmste Präparat mit $n = 0,25$ mit Sicherheit Titanlinien nicht erkennen läßt, wie der Vergleich auf Abb. 2 ergibt. Vom Monosulfidtyp ist der Subsulfidtyp verschieden. Unter sich sind unsere

¹⁾ Die Bilder der mit * versehenen Proben sind in Abb. 2 gezeichnet.

²⁾ Hier wurden Stückchen eines zu Blech gewalzten Titanmetalles verwendet, das wir ebenfalls Herrn Dr. KROLL verdanken.

³⁾ Ein Zweiphasengebiet ließ sich an dieser Grenze nicht erkennen.

5 Subsulfidbilder keineswegs identisch; es kommen Linienverschiebungen, Intensitätsänderungen und Linienaufspaltungen vor, die in eine gewisse Zuordnung zum Schwefelgehalte gebracht werden könnten¹⁾. Hierüber und über die Frage, ob vielleicht mehrere Subsulfidtypen vorliegen (das Bild des Präparates mit $n = 0,52$ fällt zweifellos etwas aus der Reihe), können nur weitere Beobachtungen entscheiden, die ohnehin in diesem Konzentrationsbereiche zur Aufklärung der alsbald zu besprechenden bemerkenswerten Verflüchtigungserscheinungen vonnöten sind. Zusammenfassend können wir auf Grund der Tensionsanalyse und des Röntgenbefundes folgende Verbindungen bzw. Phasen nennen und zum Teil näherungsweise abgerundete Phasenbereiche angeben:

Phasen- bzw. Verbindungs- bezeichnung	n bzw. Phasenbereiche
Trisulfid	3
Disulfidphase	{ bei hoher Temp. 2–1,5; bei tiefer Temp. 2 bis > 1,7
Sesquisulfidphase	etwa 1,5 bis etwa 1,1
Monosulfid	1
Subsulfidphase	< 1 bis 0,25

Für die Existenz anderer als der genannten Stoffe besteht kein Hinweis.

§ 3. Im Einklange mit der getroffenen Einteilung steht das Aussehen der Titansulfide.

n	Aussehen	n	Aussehen	n	Aussehen
4,51	wie Graphit	1,59	schwarzglänzend	1,04	braun
3,42	wie Graphit	1,53	schwarzglitzernd	1,00	dunkelbraun
2,96	wie Graphit	1,50	schwarz feinkristallin	0,78	bräunlich
2,92	wie Graphit	1,47	schwarz	0,75	dunkelbraungrau
1,99	messingfarben zum Teil großausgebildete Kristalle	1,28	schwarz	0,52	grau
1,97		1,27	schwarz	0,35	dunkelgrau
1,92	dunkelmessingf.	1,20	Spur violettstichig	0,25	dunkelgrau
1,84	Mischfarbe mit grünem Schimmer	1,14	schwarz		
1,71		1,13	dunkelviolet		

Die Verbindungen und Phasen entsprechen, wie die geschweiften Klammern unserer Zusammenstellung andeuten, den besonderen Farben und dem besonderen Aussehen. Das Trisulfid und die Subsulfidphase waren bisher noch unbekannt. Für die Sulfide mit

¹⁾ Linienverschiebungen sind im Trisulfidgebiete nicht gefunden und auch nicht zu erwarten. Im Disulfid- und Sesquisulfidgebiete wären sie möglich; sie sind im Disulfidgebiete nicht mit Sicherheit beobachtet; im Sesquisulfidgebiete finden sich Andeutungen davon.

mittlerem Schwefelgehalte ordnet sich unser Befund gut den Angaben früherer Beobachter zu. VON DER PFORDTEN beschreibt das Disulfid als gelb-metallglänzend, das Sesquisulfid als metallisch schwarz, das Monosulfid als dunkelbraunrot. KLEFFNER bestätigte diese Beobachtungen; das von ihm als Schmelzregulus erhaltene niederste Sulfid, etwa $\text{TiS}_{1,2}$ war schwarz bis dunkelviolett. Die von PICON dargestellten Präparate zwischen der Zusammensetzung 1,67 und 1,25 waren schwarz.

§ 4. Hinsichtlich der Existenz bestimmter Verbindungen bzw. Phasen im schwefelarmen Gebiete ergibt der Vergleich mit der Literatur das Folgende: Die Existenz des Sesquisulfids (VON DER PFORDTEN, WEDEKIND, KLEFFNER) wird bestätigt; ebenso die des Monosulfids (VON DER PFORDTEN), aber mit dem Zusatze, daß insbesondere das Sesquisulfid einen Homogenitätsbereich von merklicher Ausdehnung besitzt, worauf bereits die Beobachtungen von KLEFFNER hinwiesen. Eine Zwischenverbindung in diesem Bereiche besteht nicht; die von PICON dargestellten und gekennzeichneten Präparate sind nicht als Verbindungen anzusehen.

§ 5. Über Verflüchtigungserscheinungen bei der Herstellung von Subsulfidpräparaten. Die Versuche wurden in Sintertonerdetiegelchen ausgeführt, die in Quarzröhren standen. Die Quarzröhren wurden auf Hochvakuum evakuiert und zugeschmolzen. Die heißeste Stelle der zum Erhitzen benutzten Öfen lag nicht in der Höhe der Tiegel, sondern senkrecht etwas darüber; das ist für die Deutung der folgenden Erscheinungen nicht unwichtig. Heizte man in dieser Anordnung Titanmetall/Schwefelgemische nach der vorher beschriebenen Weise sehr langsam an und hielt sie dann 1 Tag bei 1000° , so zeigte sich bei Gemischen $\text{Ti/S}_{1,00}$ und $\text{Ti/S}_{0,75}$ kein Sublimat. Anders verhielt sich ein Gemisch mit weniger Schwefel, $\text{Ti/S}_{0,3}$. Das Gemisch war 7 Tage bei 570° , einige Stunden bei 800° und schließlich $1\frac{1}{2}$ Tage bei 1020° verblieben. Der Tiegelrand und das Quarzrohr über dem Tiegel waren violett beschlagen; an der heißesten Stelle des Quarzes und an einigen Stellen des Tiegels war eine aus silberweißen Kriställchen bestehende Haut entstanden. Es glückte, die Beschläge in einer zur Röntgenaufnahme ausreichenden Menge zu trennen: Die silberweißen Kriställchen gaben ein Bild, das in Abb. 2 wiedergegeben ist; es stimmt völlig überein mit dem des $\text{TiS}_{0,25}$ und enthält nicht mit Sicherheit nachweisbare Titanlinien. Der violette Anflug gab ein Bild, das mit unseren übrigen keine Ähnlichkeit hat.

Der Versuch wurde mit Mischungen, die auf $\text{Ti/S}_{0,5}$ eingestellt waren, wiederholt: diesmal war die Erscheinung noch stärker; eine Trennung der violetten und silberweißen Anteile war aber nicht möglich; die Mischung zeigte das erwartete Röntgenbild, ein Nebeneinander der $\text{TiS}_{0,25}$ -Linien und der unbekannten, dem violetten Anteil zugehörenden. Die Beschläge enthalten laut qualitativer Probe Schwefel, aber nur sehr wenig. Elementares Titan verflüchtigte sich unter den gleichen Bedingungen 8 Tage bei 1050° erhitzt nicht. Laut Ein- und Auswaage betrug bei dem Versuche mit $\text{Ti/S}_{0,3}$ der Verflüchtigungsverlust etwa 20%, bei $\text{TiS}_{0,5}$ 30%. Wenn man berücksichtigt, daß bei $\text{Ti/S}_{0,75}$ die Erscheinung ausblieb, so liegt ein Optimum bei etwa $\text{Ti/S}_{0,5}$ vor. Hiernach ist eine Verflüchtigung beim Erhitzen schwach schwefelhaltiger Titanproben sicher nachgewiesen. KLEFFNER fand selbst bei 2000° an schwefelreicheren Titansulfiden nichts derart. Das Optimum der Verflüchtigung bei schwefelarmen Proben ist recht beachtenswert; es erinnert an die bei Oxyden wohlbekannte Tatsache, daß manche Oxyde mit kleinem Sauerstoffgehalte flüchtiger sind, sowohl als die höheren Oxyde, wie als die Metalle selbst (Beispiele bei Ge, Ga, In und wahrscheinlich Si). Dies Dampfdruckoptimum wäre an sich begreiflich: Ein Einbau von wenig Fremdstoff vermindert die Kraftwirkung der metallischen Bindung, aber eine Aufoxydation führt zu einem Ionengitter mit andersartigen aber wiederum wesentlich stärkeren Gitterkräften. Indessen sind wir ohne eine ausführlichere Sonderuntersuchung noch weitab vom vollen Verständnis der hier beim Titan beobachteten Erscheinung. Beispielsweise auch insofern, als es sich anscheinend nicht um eine reine Verflüchtigung, sondern um eine Koppelung von Verflüchtigung und thermischer Dissoziation handelt; denn die Beschläge sind offenbar schwefelärmer als das Erhitzungsgut, und sie bilden sich bevorzugt an den heißesten Stellen aus. Auch scheint der Vorgang den Stoffen bei oder unmittelbar nach ihrer Entstehung eigentümlich zu sein; ein Präparat, das bei seiner Bildung den Beschlag gegeben hatte, lieferte in einem frischen Versuche aufs neue erhitzt nichts mehr dergleichen.

III. Über das Reaktionsvermögen und die Dichten von Titansulfiden

§ 1. Über das Reaktionsvermögen gegenüber Sauerstoff findet sich eine Notiz bei der Beschreibung unseres Analysenverfahrens; die höheren Sulfide fangen leichter Feuer als die niederen. Wir prüften die nachstehend mit abgerundeten Formeln angegebenen Präparate durch folgende Reagenzien:

	TiS ₃	TiS ₂	TiS _{1,5}	TiS	TiS _{0,5}
heiße, starke Salzsäure	—	Spur H ₂ S	H ₂ S-Geruch etwas stärker	etwas H ₂ S-Geruch	starke Einwirkung; H ₂ S-Lösung blauviolett
heiße, konz. H ₂ SO ₄	löslich	löslich	anfänglich blau-graue Trübe; schließlich farblose Lösung	wie bei TiS _{1,5} aber nicht so ausgeprägt	Trübe, zuerst grau, später grün, dann schließlich blassen der Färbung
heiße, starke HNO ₃	Einwirkung unter TiO ₂ -Abscheidung	wie bei TiS ₃	wie bei TiS ₂	Einwirkung etwas langsamer als bei TiS ₂	etwas verlangsamte Einwirkung
warmes Br-Wasser	Einwirkung	starke Einwirkung	starke Einwirkung	etwas schwächere Einwirkung	wie bei TiS
kochende NaOH	Flüssigkeit schwach gelb	völlige Zersetzung	keine Einwirkung	keine Einwirkung	keine Einwirkung
warmes H ₂ O ₂	glatte und vollständige Einwirkung	glatte und vollständige Einwirkung	glatte Einwirkung	glatte Einwirkung	Einwirkung vielleicht etwas langsamer

Hiernach wirkt die nichtoxydierende Salzsäure mit abnehmendem Schwefelgehalte der Präparate stärker, bei weitem am stärksten beim Subsulfid. Mit der Einwirkung der saueren Oxydationsmittel ist es umgekehrt, aber die Unterschiede sind hier nicht so groß. Auffällig sind die Farberscheinungen bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure; die Farbe des Titanoions tritt hier vorübergehend zweifellos zutage. Wasserstoffsuperoxyd, als neutrales Oxydationsmittel, wirkt überall fast gleich stark. Am merkwürdigsten scheint uns die Sonderstellung des Titandisulfids gegenüber der Natronlauge; das Disulfid wird glatt zersetzt, während das Trisulfid nur wenig und die niederen Sulfide gar nicht angegriffen werden.

Unsere Beobachtungen decken sich, soweit der Vergleich mit den früher bekannten Sulfiden möglich ist, durchaus mit den ausführlichen Angaben von VON DER PFORDTEN und PICON. Das Reaktionsvermögen des Disulfids und die Resistenz des Sesquisulfids und Monosulfids gegen Natronlauge wurden schon von VON DER PFORDTEN erkannt; ebenso die Abwandlungsfolge gegenüber oxydierenden Säuren. PICON erwähnt die blauviolette Färbung bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf seine-sesquisulfidhaltigen Präparate.

§ 2. Über die Raumbeanspruchung der Titansulfide geben Tabelle 4 und Abb. 3 Auskunft.

Tabelle 4
Dichten der Titansulfidpräparate
 Pyknometermessungen mit Petroleum als Sperrflüssigkeit

Protokoll-Nr.	n	$d\ 25/4^0$	Molvolumen
40	4,51	2,81	68,5
10	3,42	3,03	52,0
41	2,96	3,21	44,5
51	2,92	3,23	43,8
32	1,99	3,22	34,7
[3 ¹⁾]	1,97	3,13	35,5]
42	1,97	3,24	34,3
52	1,92	3,24	33,8
21	1,59	3,51	28,2
11	1,53	3,56	27,3
70	1,50	3,52	27,3
53	1,47	3,62	26,2
81	1,28	3,80	23,4
60	1,04	4,14	19,6
71	1,00	4,05	19,7
82	0,78	4,42	16,4
83	0,52	4,60	14,0
	Titanmetall	4,43 (R)	10,8 (R) ²⁾

Die Protokollnummern der Tabelle korrespondieren von Nr. 21 an mit den Nummern der Tabelle 3, woselbst sich die Angaben über die Präparate finden. Über die schwefelreicheren Präparate vgl. Kapitel I.

Die Präparate Nr. 40 und Nr. 10 enthalten laut Tensionsanalyse neben TiS_3 überschüssigen Schwefel. Bildet man die Differenzen der Molekularvolumina dieser Stoffe und des Molekularvolumens von Trisulfid (44,8), so ergibt sich für den Schwefel die Raumbeanspruchung 16—17. Rhombischer Schwefel besitzt das

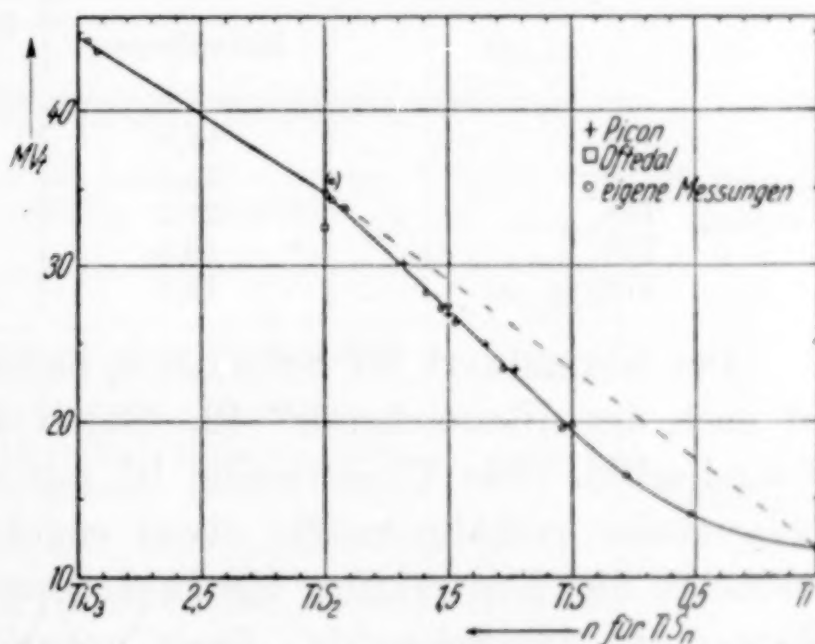


Abb. 3. Molekularvolumina von Titansulfiden

Atomvolumen 15,6, amorpher das Atomvolumen 16,7. Unser Befund ist also mit der tensionsanalytischen Aussage im Einklange: Es liegt freier Schwefel und Trisulfid vor.

Die Molekularvolumina der Titansulfide selbst sind bis zum Atomvolumen des Titans in Abb. 3 eingetragen; das chlorhaltige

¹⁾ Chlorhaltig!

²⁾ Nach G. HÄGG, vgl. W. BILTZ, Raumchemie, S. 19.

Präparat Nr. 3 ist aufgenommen, damit man sieht, wie empfindlich die Raumbeanspruchung durch den Fremdstoff beeinflusst wird. Die von PICON bestimmten Raumwerte ordnen sich unserer Kurve vortrefflich zu. Das von OFTEDAL beobachtete Röntgenvolumen ist, wie bereits betont, beträchtlich kleiner, als unsere entsprechenden pyknometrischen Werte; doch beeinträchtigt das selbstverständlich nicht die Vergleichbarkeit der Pyknometerwerte unter sich. Zwischen die Raumwerte für TiS_3 und TiS_2 ist eine gradlinige Verbindung gelegt, weil hier eine Zweiphasenmischung vorliegt. An diese Gerade schließt sich mit einem unverkennbaren Winkel die weitere Kurve an, deren erstes Stück bis TiS ebenfalls noch gradlinig gezeichnet werden kann; im weiteren Verlaufe bis zum Werte von Ti geht das nicht an. Es besteht im Gebiete TiS_2/Ti keine Additivität der Volumina, wie am besten die Durchbiegung der Realkurve gegenüber der gestrichelt gezeichneten Verbindungsgeraden zeigt.

In der folgenden Zusammenstellung ist die subtraktive Auswertung der Volumina gegeben, wozu man die Werte für die abgerundeten stöchiometrischen Zusammensetzungen der Kurve entnahm und für Titan das Atomvolumen des Elementes wählte:

	Molvolumen	Raumbeanspruchung einer S-Partikel
TiS_3	44,8	11
TiS_2	34,8	12
$\text{TiS}_{1,5}$	27,2	11
$\text{TiS}_{1,0}$	19,4	9
$\text{TiS}_{0,5}$	13,8	6

Der Normalwert für Schwefel in halbm metallischen Verbindungen ist nach der „Raumchemie“ 12. Damit deckt sich der Befund am Titandisulfid. Das Titantrisulfid ist mit dem Schwefelwert 11 auffälligerweise verhältnismäßig etwas engräumiger. Weniger auffällig erscheint die Kontraktion bis zum Sesquisulfid mit dem gleichen Raumwerte des Schwefels. Ganz ungewöhnlich groß aber ist die Kontraktion beim Subsulfid; auch die Raumchemie legt somit eine nähere Untersuchung dieser Stoffart nahe.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1937.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 76.¹⁾

Tensionsanalyse der höheren Manganphosphide

Von WILHELM BILTZ und FRIEDEL WIECHMANN
Mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL

Mit 2 Abbildungen im Text

Die in der Literatur bisher genannten Manganphosphide sind nachstehend zusammengestellt; daneben finden sich die Formeln der Manganphosphide, die in der hier vorliegenden Arbeit als phosphorreichere Verbindungen tensionsanalytisch ermittelt worden sind und derjenigen, die sich als phosphorärmere Verbindungen bei einer Kontrolle des thermischen Zustandsdiagrammes (vgl. die hier folgende Abhandlung) zu erkennen gaben.

Früherer Befund		Jetziger Befund	
—		Mn ₄ P	} thermische Analyse
Mn ₃ P	ROSE (1832); SCHRÖTTER (1849); WÖHLER u. MERKEL (1853)	—	
Mn ₅ P ₂	WEDEKIND u. VEIT (1907); ZEMCZUZYNY u. EFREMOW (1908)	—	
— ²⁾		Mn ₂ P	
Mn ₃ P ₂	GRANGER (1897/98); WEDEKIND u. VEIT (1907)	—	} Tensionsanalyse
MnP	ZEMCZUZYNY u. EFREMOW (1908); HILPERT u. DIECKMANN (1911, 1914); WHITEMORE (1929); SMITS, GERDING u. VERMAST (1932); FYLKING (1934)	MnP	
MnP ₂	HILPERT u. DIECKMANN (1911, 1914)	—	
—		MnP ₃	

¹⁾ Mitteilung 75: W. BILTZ u. P. EHRLICH mit röntgenographischen Beiträgen von KARL MEISEL, Über die Sulfide des Titans, vgl. vorstehende Mitteilung.

²⁾ Bei FYLKING (vgl. S. 128, Anmerkung I) findet sich ein Satz, wonach in einem Manganmonosulfidpräparate, das ein wenig Phosphor verloren hat, Röntgenlinien auftreten, die in Analogie zu Fe₂P einem Mn₂P zugeschrieben werden.

Wie man sieht, wird die bisherige Erfahrung im phosphorreichen Gebiete durch die Darstellung von MnP_3 , im phosphorarmen durch die von Mn_4P erweitert. Dagegen fand sich für das Bestehen eines Diphosphids MnP_2 kein Hinweis. Bei der thermischen Analyse traten Mn_3P_2 und Mn_3P nicht auf; für die Zusammensetzung beim Maximum der von ZEMCZUZY und EFREMOW¹⁾ beobachteten Erstarrungskurve ergab sich eine Berichtigung; das Maximum liegt nicht bei Mn_5P_2 , sondern bei Mn_2P . Bei weitem am besten bekannt war bisher das Manganmonophosphid. Zwar konnte wegen ihres hohen Phosphordruckes die Verbindung bei der thermischen Analyse von ZEMCZUZY und EFREMOW nicht völlig unzersetzt erreicht, wohl aber ihr Bestehen sehr wahrscheinlich gemacht werden. Präparativ ist der Stoff mehrfach dargestellt und von FYLKING²⁾ röntgenographisch, von anderen Autoren³⁾ thermisch und magnetisch untersucht worden.

§ 1. Präparatives. Das Manganmetall war ein spektroskopisch geprüftes Standardpräparat von Hilger. Im Stahlmörser und in der Achatreibschale ließ es sich zu einem feinen Pulver aufbereiten, ohne daß dabei nennenswerte Mengen von Fremdstoff zu dem Metall gelangt wären. Der rote Phosphor wurde genau so über doppelt destillierten weißen Phosphor hergestellt, wie das bei HEINERTH und BILTZ⁴⁾ beschrieben ist. Eine Analyse dieses Phosphors (Oxydation mit Salpetersäure und Brom) ergab 99,8% P. Zur Synthese eines Phosphids aus den Elementen genügt es manchmal, das Metall im Druckrohr Phosphordämpfen auszusetzen, die aus Phosphor entwickelt werden, der sich in einem Sonderröhrchen inmitten des Metalls innerhalb des Druckrohres befindet (Versuchsanordnung mit „Innenröhrchen“). Das reine Mangan verhielt sich hierbei bis 700° resistent, im begreiflichen Gegensatze zu dem viel weniger widerstandsfähigen, nach GOLDSCHMIDT hergestellten, eisenhaltigen Mangan (vgl. die nachfolgende Abhandlung). Wurde indessen eine Mischung vom Pulver des reinen Mangans mit Phosphorpulver unter Druck erhitzt, so trat Reaktion ein, allerdings nicht unterhalb 600°. Die Mischungen wurden in Mengen von etwa 1–2 g (bei niederen Phosphiden konnte sehr viel mehr, unter Umständen

¹⁾ S. ZEMCZUZY u. N. EFREMOW, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 241.

²⁾ K.-E. FYLKING, Ark. Kemi Mineral. Geol. 11 B, Nr. 48 (1934); Chem. Zbl. 1935, I, 1824.

³⁾ B. G. WHITEMORE, Phil. Mag. [7] 7 (1929), 125; A. SMITS, H. GERDING u. F. VERMAST, Rec. Trav. Pays-Bas 51 (1932), 1178.

⁴⁾ F. HEINERTH u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 168.

10 g auf einmal verarbeitet werden) in Supremaxröhren während jeweils zwei Etappen erhitzt, wie das in der nachfolgenden Tabelle 1

Tabelle 1
Herstellung von Manganphosphiden aus den Elementen
Synthetische (S)-Präparate

Nr.	Heizperiode		Atom- Verhältnis der Einwaage Mn:P	Zusammen- setzung nach Auswaage MnP _n n	Zusammen- setzung nach Analyse n	Verwendung
	Zeit in Stdn.	t°				
S30	{ 96 96	{ 650 720	1 : 4,5	4,2	—	{ Röntgenunter- suchung (R)
S28	{ 30 60	{ 630 695	1 : 4,0	3,7	3,64	{ Abbau I; R
S32	{ 70 48	{ 600 720	1 : 4,2	3,5	—	{ R
S29	{ 96 48	{ 620 680	1 : 3,3	3,2	3,15	{ Abbau IV; Dichte
S35	{ 30 96	{ 625 710	1 : 3,0	3,0	3,02	{ Abbau III; R
S31	{ 20 70	{ 610 710	1 : 2,5	2,5	2,59	{ Abbau II; R
S36	{ 40 3 Woch.	{ 610 705	1 : 2,5	2,5	2,48	{ Dichte; R
S38	{ 40 3 Woch.	{ 610 715	1 : 1,5	1,5	1,50	{ Dichte; R

angegeben ist. Das Abkühlen bis auf Raumtemperatur vollzog sich im allgemeinen innerhalb 3—4 Stunden. Die Röhren wurden unter Kohlensäure geöffnet und die Präparate zur Beseitigung etwa vorhandenen gelben Phosphors sofort unter Schwefelkohlenstoff verrieben; der Schwefelkohlenstoff wurde mit Alkohol entfernt und das Präparat dann bei 100° über Ätznatron im Vakuum getrocknet. Zur Beurteilung der Zusammensetzung der Präparate ist es bequem, den etwa nicht in das Präparat eingetretenen Phosphor zur Wägung zu bringen; bei den phosphorreichen Beschickungen sammelte sich dieser Anteil beim einseitigen Erhitzen in der Spitze des Druckrohres; dieses wurde nach dem Absprengen unter Kohlensäure gewogen, mit Salpetersäure und Brom von Phosphor befreit und zurückgewogen. Wie ein Vergleich mit der Analyse der Präparate zeigt, ist diese Zurückwägung ganz brauchbar. Übrigens erwies es sich — und das gibt bereits einen Anhaltspunkt für die Zusammensetzung der phosphorreichsten Grenzverbindung —, daß Mischungen, die auf 1 Atom Mangan 3,0 Atome Phosphor oder weniger enthielten, voll-

kommen durchreagierten, ohne daß Phosphor übrigblieb. Bei Beschickungen mit mehr Phosphor war das Präparat phosphorärmer als die Beschickung. Freilich ist es durchaus nicht so, daß etwa der gesamte Phosphorüberschuß über 3 Atome hinaus frei blieb; es ging vielmehr ein beträchtlicher Teil in das Präparat. Wie wir sehen werden, entspricht dieses präparative Verhalten ganz dem, was das tensionsanalytische Zustandsbild lehrt: die Grenzverbindung ist MnP_3 ; aber diese vermag Phosphor in fester Lösung aufzunehmen.

Die Manganphosphide sind weitgehend luftbeständig. Das Manganmonophosphid und die in der nachfolgenden Abhandlung beschriebenen niederen Manganphosphide erschienen fein- bis grobkristallin, grau, von halbm metallischem Glanz. Die Präparate mit mehr Phosphor waren schwarz und feinpulvrig; auch das Präparat „ $\text{MnP}_{4,2}$ “ mit einem Überschuße gelösten Phosphors war tiefschwarz. Die niederen Phosphide werden von Königswasser gelöst; MnP und die phosphorreichereren Präparate aber nicht.

§ 2. Analytisches. Die hier befolgten Verfahren gelten auch für die in der nächsten Abhandlung mitgeteilten Analysen. Zur Phosphorbestimmung wurden 150–250 mg im bedeckten Nickeltiegel mit 3–4 g eines gleichteiligen Gemisches von Soda und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen; die mit Alkohol von Mangan befreite, filtrierte Aufschlußlösung wurde dem Molybdatverfahren unterworfen¹⁾, der Niederschlag in Ammoniummagnesiumphosphat übergeführt und dieses umgefällt. Als wesentlich ergab sich im Rahmen der allgemein bekannten Arbeitsvorschrift der Temperaturbereich bei der Fällung des Molybdatniederschlages. Man fällte bei 40–50°, erhielt bei dieser Temperatur den Niederschlag 10 Minuten lang durch Umschwenken und Umschütteln in Berührung mit der Mutterlauge und filtrierte erst, nachdem die Mischung 12 Stunden bei Raumtemperatur gestanden hatte. Arbeitete man bei höherer Temperatur, so fiel eine nennenswerte Menge Molybdänsäure mit dem Molybdat aus. Zur Manganbestimmung erwies sich das maßanalytische Wismutatverfahren als das bequemste. Das Wismutatverfahren wurde im wesentlichen in der Form, wie sie CUNNINGHAM und COLTMAN²⁾ beschreiben, verwendet. Die bei uns bewährte Arbeitsweise ist die folgende:

¹⁾ Vgl. H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen. 1. Aufl., S. 189, 1930. S. Hirzel, Leipzig. W. F. HILLEBRAND u. G. E. F. LUNDELL, Applied Inorganic Analysis, S. 561, 1929. J. Wiley and Sons. New York.

²⁾ T. R. CUNNINGHAM u. R. W. COLTMAN, Ind. Eng. Chem. 16 (1924), 58.

50–150 mg Phosphid entsprechend etwa 40–50 mg Mangan¹⁾ werden im bedeckten Sinterkorundtiegel²⁾ mit etwa 3 g eines gleichteiligen Gemisches von Soda und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Das Schmelzgut wird mit Wasser und Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand durch Abrauchen mit Schwefelsäure von Salzsäure befreit. Dieser Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, mit 28 cm³ Salpetersäure Nr. 3 (vgl. unten) versetzt und die Lösung auf etwa 100 cm³ verdünnt und so zur Titration vorbereitet. Zum Titrieren werden folgende Reagentien gebraucht:

Nr. 1 titrierte n/10-Permanganatlösung. Einstellung mit Oxalat oder mit reinstem Manganmetall.

Nr. 2 etwa n/10-Ferroammonsulfatlösung, erhalten durch Lösen von 39,2 g Salz zu 1 Liter unter Zusatz von 5 cm³ konzentrierter Schwefelsäure. Der Wirkungswert der Lösung wird vor jeder Analyse neu bestimmt, indem man die ungefähr bei der Analyse benötigte Menge Ferroammonsulfatlösung in 200 cm³ der Salpetersäure Nr. 5 (vgl. unten) fließen läßt und die Mischung sofort mit n/10-Permanganat titriert.

Nr. 3 konzentrierte Salpetersäure ($d = 1,4$), die durch mindestens halbstündiges Durchleiten von Luft von nitrosen Gasen befreit sein muß.

Nr. 4 verdünnte Salpetersäure, erhalten durch Mischen von 30 cm³ der Salpetersäure Nr. 3 mit 1 Liter Wasser.

Nr. 5 verdünnte Salpetersäure, erhalten durch Mischen von 90 cm³ der Salpetersäure Nr. 3 mit 1 Liter Wasser.

Nr. 6 Natriumwismutat. Das geeignete Handelspräparat enthält etwa 80% NaBiO₃.

Man oxydiert die 100 cm³ der oben erhaltenen Manganlösung mit 1,3 g festen Natriumwismutats 1 Minute lang durch kräftiges Umschwenken und Umschütteln in einem Erlenmeyerkolben, verdünnt die erhaltene rote Lösung mit 100 cm³ Wasser und saugt sie durch ein Filterrohr mit Siebplatte, das mit langfaserigem Sondersasbest für analytische Zwecke beschickt ist³⁾. Man wäscht mit Salpetersäure Nr. 4, bis diese farblos abläuft. Das Filtrat wird in der Saugflasche mit der Ferrosalzlösung Nr. 2 reduziert und darüber hinaus noch mit etwa 10 cm³ der Lösung versetzt. Man titriert sofort mit der eingestellten Permanganatlösung zurück.

Zum Beleg der Brauchbarkeit des Verfahrens wurde eine bekannte Menge Manganosalz dem gesamten Analysengange einschließlich des Aufschlußverfahrens unterworfen und ferner eine bekannte Menge Manganosalz bei Anwesenheit von Phosphorsäure analysiert. Das letztere war darum bedeutsam, weil die Möglichkeit einer Störung der Titration durch Anwesenheit von Phosphorsäure bestand. Wie man hier sieht und wie die sehr zahlreichen weiteren Analysen ergaben, besteht eine solche Störung aber nicht.

¹⁾ Das Wismutatverfahren ist für Mangankonzentrationen bis zu etwa 100 mg Mn in 100 cm³ Lösung geeignet, für höhere Konzentrationen aber nicht.

²⁾ Verwendet man Nickeltiegel, so stört die Farbe des gelösten Nickels beim Titrieren.

³⁾ Das Asbestpolster muß vor seiner Benutzung von reduzierenden Stoffen befreit werden; man saugt dazu eine mit Salpetersäure versetzte Permanganatlösung, die etwas Natriumwismutat enthält, durch das Filter und wäscht mit Salpetersäure Nr. 4 nach.

Aufschlußverfahren	
Sollwert Mn mg	Gefunden Mn mg
52,65	52,54
52,65	52,64
39,91	39,97

Manganbestimmung bei Gegenwart von Phosphorsäure		
Atomverhältnis Mn : P	Sollwert Mn mg	Gefunden Mn mg
1 : 3	32,90	33,05
1 : 4	43,87	43,72

§ 3. Das tensionsanalytische Zustandsdiagramm. Das Verfahren der Tensionsanalyse von Phosphiden ist in den früheren Abhandlungen dieser Reihe geschildert¹⁾. Es wurden 3 Versuchsreihen mit 3 verschiedenen Präparaten durchgeführt (Abbau I bis III).

Tabelle 2
Tensionsanalyse des Systems P bis MnP

Abbau I; Präparat MnP _{3,64}											
t 383°					t 550°						
p _u	170	110	87	> 26	p	u 165	u 76	o 5	0		
n	3,40	3,35	3,31	3,30	n	3,24	3,19	3,13	3,09		
z	40	76	145	(96) ²⁾	z	90	85	80	—		
t 618°					t 658°						
p	u 90; o 100	u 44; o 45	o 48	0	p	u 300	u 167	o 168	o 168	0	
n	3,06	2,91	2,28	1,00	n	3,02	2,96	2,89	2,26	1,00	
z	48; 40	20; 30	20	—	z	70	55	10	5	—	
Abbau II; Präparat MnP _{2,59}											
t 618°											
p	u 48	o 46	o 47	u 45; o 45	u 44	u 45	u 44	u 45	0		
n	2,52	2,25	2,03	1,78	1,54	1,17	1,06	1,01	1,00		
z	20	25	25	20; 20	17	18	16	16	—		
t 658°											
p	u 168	o 168	o 167	u 164	o 166	u 166; o 166	u 164	u 165	u 164	0	
n	2,51	2,34	2,13	2,02	1,88	1,76	1,42	1,16	1,05	1,00	
z	15	20	19	15	18	16	14	14	13	—	
t 678°											
p	u 306	u 304	u 302	u 296; o 310	u 303	u 304	o 304	u 302	u 99	0	
n	2,50	2,23	2,01	1,75	1,58	1,29	1,14	1,03	1,01	1,00	
z	11	10	9	10	11	13	8	8	7	—	
Abbau III; Präparat MnP _{3,02}											
t 618°				t 658°			t 678°				
p	u 46	o 46	u 45	u 45; o 46	u 167	u 165	u 165; o 168	u 305	u 303	u 302	u 303; o 303
n	3,02	2,87	2,56	2,05	3,01	2,55	2,04	3,00	2,86	2,55	2,04
z	17	23	18	20; 26	18	17	19; 20	15	14	15	14

¹⁾ Vgl. besonders H. HARALDSEN, Re/P, Z. anorg. u. allg. Chem. **221** (1935), 397; W. FRANKE, K. MEISEL, R. JUZA u. W. BILTZ, Fe/P, Z. anorg. u. allg. Chem. **218** (1934), 346; H. HARALDSEN, Au/P, Ag/P, Cu/P, Skrifter Norske Videnskaps-Akademi, Oslo, Mat. Naturv. Kl. 1932, Nr. 9; Dissertation Göttingen; H. HARALDSEN u. W. BILTZ, Au/P, Ag/P, Z. Elektrochem. **37** (1931), 502.

²⁾ Versuch nach 96 Stunden abgebrochen.

Die Bodenkörperkonzentrationen ergaben sich unter Berücksichtigung des gasförmig im Geräte vorhandenen Phosphors auf Grund der Analysen der Einwaagen und der Schlußanalysen übereinstimmend. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 und in Abb. 1 dargestellt. Es bedeuten, wie stets, p bzw. p_u und p_o die Drucke in mm Hg, wie sie

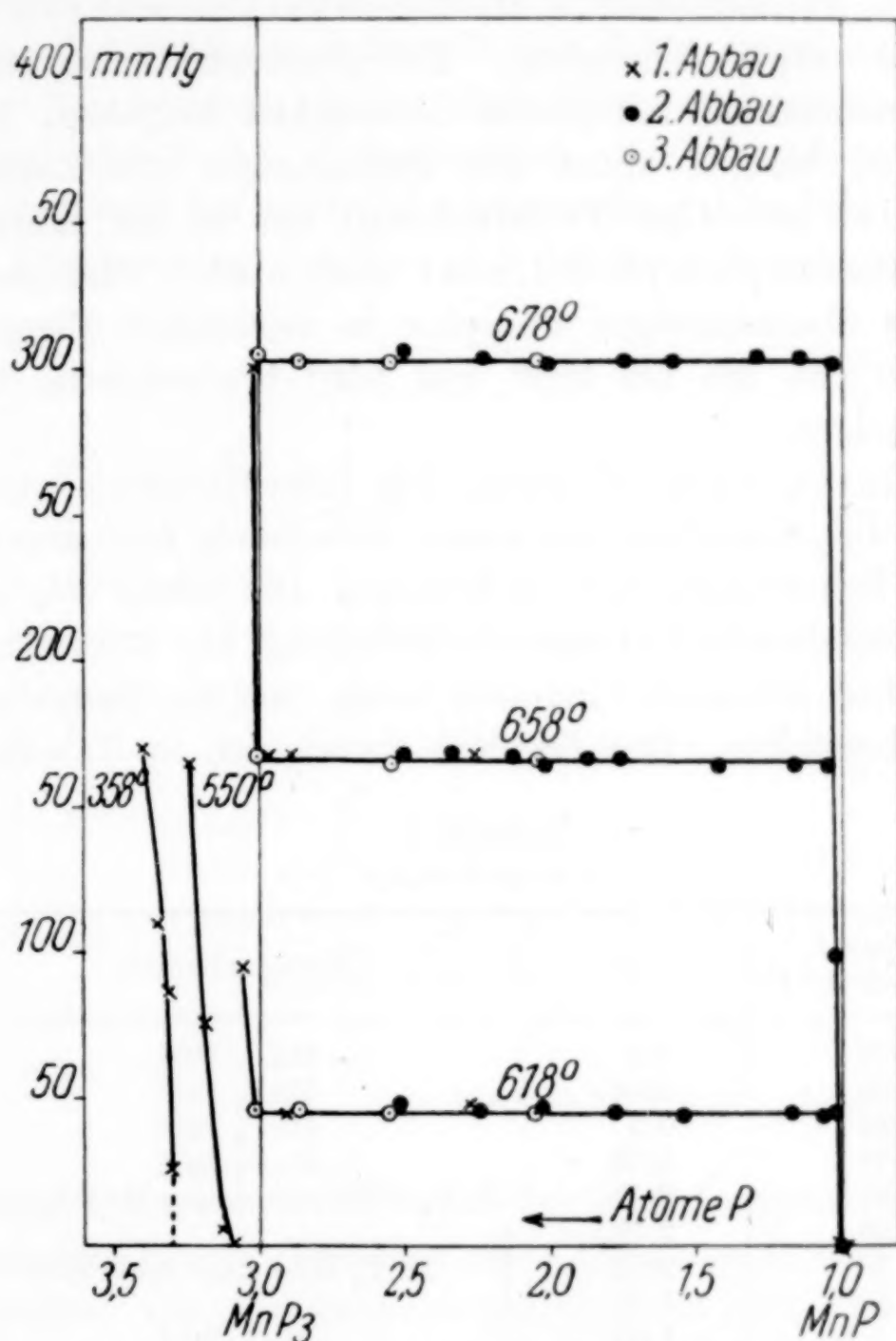


Abb. 1. Tensionsanalyse im Gebiete MnP_3/MnP

sich von unten bzw. von oben einstellten. n ist die Anzahl Atome Phosphor pro 1 Atom Mangan. z bedeutet die Einstellzeit in Stunden, d. h. die Zeit, die verlief, bis ein Druck erreicht wurde, der dann 5–10 Stunden unverändert blieb. Diese Zeiten sind sehr verschieden lang. Im Zweiphasengebiet dauerte die Einstellung bei höheren Temperaturen ungefähr einen halben Tag, bei niedrigen einen vollen Tag. Mehrere Tage wurden dagegen gebraucht, bis man einen Enddruck

in dem Lösungsgebiete oberhalb MnP_3 erreichte. Diese Erfahrungen stehen im Einklange mit früheren.

Das Zustandsbild ist äußerst einfach. Es besteht als Grenzverbindung das Mangantriphosphid; die nächst folgende Verbindung ist das Manganmonophosphid; beide bilden ohne irgend nennenswerte Mischbarkeit in nahezu idealer Weise ein Zweiphasensystem. Die Konzentrationen MnP_3 und MnP sind tensimetrisch mit großer Genauigkeit festgelegt. Zwischen diesen Stoffen besteht unter den Bedingungen des Zustandsdiagrammes keine sonstige Verbindung; das in der Literatur genannte Mangandiphosphid findet sich nicht. Mangantriphosphid vermag überschüssigen Phosphor in reichlicher Menge aufzunehmen, wie das die bei 383° und 550° beobachteten Lösungsisothermen zeigen.

§ 4. Röntgenographisches. Die Debyeogramme wurden mit ungefilterter Cr_K -Strahlung aus einem zerlegbaren Seemannrohr aufgenommen. Belichtungszeit 3—6 Stunden. Die Bilder zeigten sämtlich eine nennenswerte Untergrundschwärzung, am stärksten die der phosphorreichen Präparate; indessen ließen sich die Hauptlinien einwandfrei sicherstellen. Das Ergebnis findet sich in Tabelle 3. Die

Tabelle 3
Röntgenbefund

Präparat (vgl. Tabelle 1)	n	Röntgenbefund
S30	4,2	MnP_3 -Bild
S28	3,64	MnP_3 -Bild
S32	3,5	MnP_3 -Bild
S35	3,02	MnP_3 -Bild
S31	2,59	MnP_3 -Bild mit wenig MnP -Linien
S36	2,48	} MnP_3 -Bild und MnP -Bild
A3 ¹⁾	2,02	
S38	1,50	
A1; A2 ¹⁾	1,00	MnP -Bild

fünf charakteristischsten Bilder sind in üblicher Weise auf Abb. 2 dargestellt. Die Bilder zwischen $n = 4,2$ und $n = 3,02$ zeigen sowohl in der Lage wie in der Intensität der Linien keinen irgendwie wesentlichen Unterschied. Dies ergänzt den chemischen bzw. tensionsanalytischen Befund in wünschenswerter Weise: denn offenbar besteht hiernach bis zu dem untersuchten Höchstgehalt an Phosphor keine andere Verbindung als das Triphosphid; die Präparate bis

¹⁾ A1, A2 und A3 sind Abbaupräparate der Reihen I bis III (vgl. Tabelle 2).

$\text{MnP}_{4,2}$ zeigen röntgenographisch keine neue Phase; MnP_3 ist als Grenzverbindung zu betrachten und das Gebiet darüber als Lösungsgebiet, dessen obere Grenze freilich nicht genau bekannt ist. Das Debyeogramm des Mangantriphosphids erscheint auf den Bildern ziemlich linienarm; eine Deutung der Struktur des Präparates lag indessen außerhalb des Zieles dieser Arbeit. Unterhalb $n = 3,0$ beginnen Linien des Manganmonophosphides aufzutreten (auf Abb. 2 mit Δ bezeichnet), die bei weiterer Verarmung an Phosphor bald das ganze Bild beherrschen. Das Bild A 3 ($\text{MnP}_{2,02}$) ist eine Überlagerung des Tri- und des Monophosphidbildes, womit

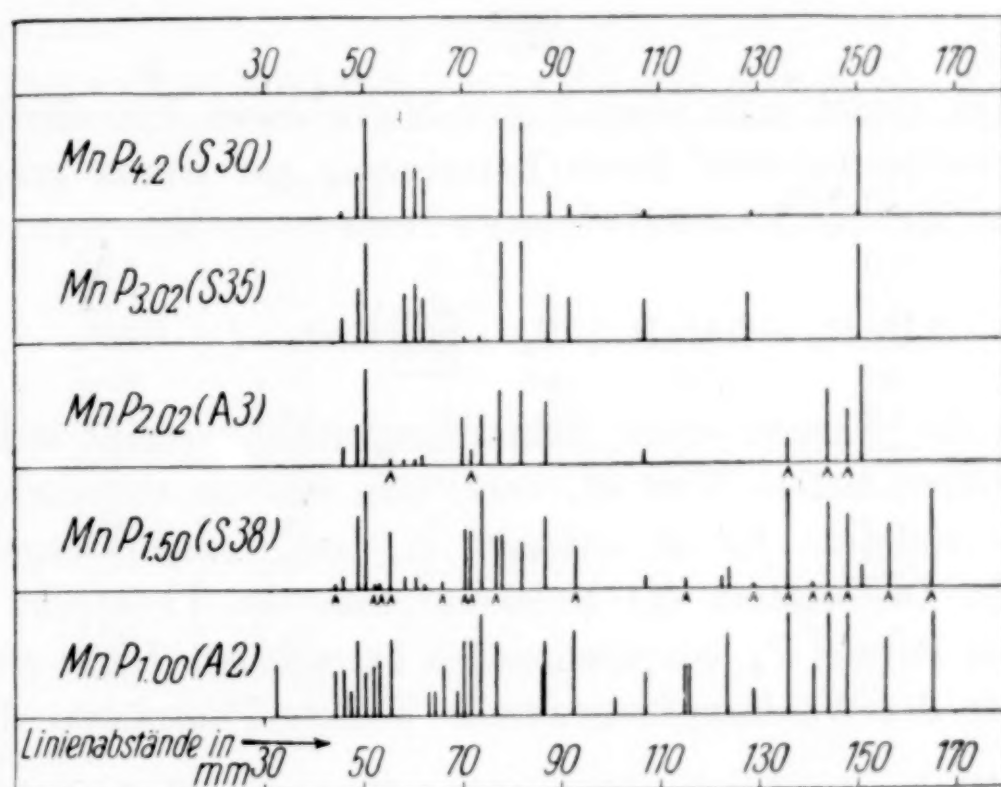


Abb. 2

auch röntgenographisch, will sagen bei Raumtemperatur, das Fehlen eines Anhaltes für das Bestehen eines Diphosphids erwiesen ist. Die Gitterstruktur von Manganmonophosphid ist von FYLKING bereits bestimmt worden. Das Gitter ist dem des Nickelarsenids sehr ähnlich. Die von ihm bestimmten Gitterkonstanten sind a 5,905, b 5,249 und c 3,167 Å. Die Auswertung der von uns aufgenommenen Bilder steht mit diesen Angaben in völligem Einklange.

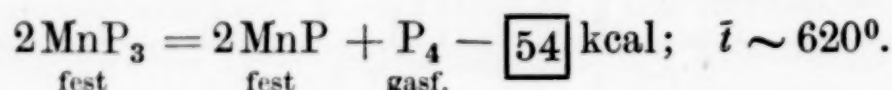
§ 5. Thermochemisches. Die drei aus der Isothermentafel für die Temperaturen 618°, 658° und 678° folgenden Druckwerte wurden im mittleren Konzentrationsgebiete noch durch einige Sonderversuche ergänzt, so daß sich für die Zugehörigkeit des Dissoziationsdruckes von Mangantriphosphid zur Temperatur die folgende Tabelle 4 ergibt:

Tabelle 4

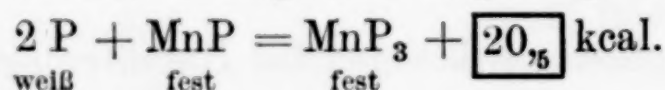
Zur thermischen Auswertung der Dissoziationskurve des MnP_3

Abbau- reihe ¹⁾	t°	T°	p mm	Q nach VAN'T HOFF	Q nach VAN'T HOFF graphisch gemittelt	Q_0 nach NERNST mit $C = 4$
II	580	853	(10)	—	} 54	} 42
I	592	865	17	—		
I	596	869	20,5	—		
I, II	618	891	45	53,8		
II	628	901	62	53,0		
I	642	915	98	53,8		
I, II	658	931	166	55,1		
I, II	678	951	303	51,9		
				53,5		

Danach findet man nach VAN'T HOFF durch Einzelberechnung aus Nachbarwerten oder durch Berechnung auf Grund graphischen Ausgleichs für die Dissoziationswärme von Mangantriphosphid:



Nach der NERNST'schen Näherungsgleichung ergibt sich für Q_0 der wesentlich tiefere Wert 42, wenn man mit der chemischen Konstanten 4 rechnet. Es ist zulässig, in dem Temperaturgebiet der gemessenen Dissoziation die Molekulargröße des Phosphors einheitlich als der Formel P_4 entsprechend zu betrachten. Dann ergibt sich weiter mit der Verdampfungswärme weißen Phosphors: $\underset{\text{gasf.}}{\text{P}_4} = 4 \underset{\text{weiß}}{\text{P}} + 13 \text{ kcal}^2)$ die Bildungswärme des Mangantriphosphids aus festem Phosphor und Manganmonophosphid zu:



Die Dissoziationsdrucke des Mangantriphosphids lassen sich nach der Gleichung:

$$\log p = -\frac{a}{T} + b$$

darstellen, worin $a = 11,856 \cdot 10^3$ und $b = 14,948$ ist. Man findet:

für T°	853	865	869	891	901	915	931	951
p mm ber.	11	17	20	44	61	98	163	303
p mm gef.	10	17	20,5	45	62	98	166	303

¹⁾ Meßreihe I Bodenkörper $\text{MnP}_{1,79}$; Meßreihe II Bodenkörper $\text{MnP}_{2,06}$. Die Messungsergebnisse dieser Sonderversuche sind für die zuständigen Temperaturen auch in die Isothermentafel aufgenommen.

²⁾ W. FRANKE, K. MEISEL, R. JUZA u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 218 (1934), 356.

Durch Extrapolation ergibt sich dann als Celsiustemperatur, bei der Mangantriphosphid den Druck von 1 Atm. erreicht, der Wert $[710^{\circ}]$.

§ 6. Dichten und Molekularvolumina. Der Einheitlichkeit halber werden hier auch die Werte der niederen Phosphide [Präparat S 39 und S 40, aus den Elementen synthetisiert, aber nicht geschmolzen¹⁾] berücksichtigt, über die im einzelnen erst in der nächsten Abhandlung berichtet wird. Außer den zur tensimetrischen und röntgenographischen Untersuchung benützten Phosphiden wurden in einer besonderen Abbaureihe noch Präparate zur Dichtebestimmung hergestellt, die in der folgenden Tabelle 5 mit A 5 bis A 9 bezeichnet

Tabelle 5
Dichten und Molekularvolumina der Manganphosphide MnP_n

Nr.	n	$d_{25/40}$	MV	P-Inkrement subtraktiv ber. (Mn = 7,26)
S29	3,15	4,21	36,2 ₅	9,2
S35	3,02	4,26	34,9	9,1 ₅
A5	2,89	4,25	34,0	9,2 ₅
S36	2,48	4,41	29,9	9,1
A6	2,48	4,41	29,9	9,1
S37	2,02	4,61	25,5	9,0
A7	1,79	4,66	23,7	9,2
S38	1,50	4,89	20,7 ₅	9,0
A8	1,04	5,26	16,6	9,0
A9	1,00	5,34	16,1	8,9
A2	1,00	5,34	16,1	8,9
S39	0,52	6,02	11,8	8,8
S40	0,25	6,40	9,8	(10)

sind. Die Dichtemessungen wurden, wie üblich, mit Petroleum als Sperrflüssigkeit ausgeführt. Ordnet man n und MV einander zu, so ergibt sich nahezu eine Gerade. Die Additivität ist aber nicht exakt. Eine in großem Maßstabe gezeichnete Kurve zeigt eine leichte Durchbiegung derart, daß die phosphorreichen Präparate verhältnismäßig weiträumig, die phosphorarmen engräumiger erscheinen. Rechnerisch ist dies in Tabelle 5 noch deutlicher zu zeigen, wo subtraktiv mit dem Manganvolumen 7,26 die Phosphorvolumina berechnet sind; der unterste Wert der Tabelle hat hierbei keine Bedeutung, weil er wohl wegen des allzu kleinen Phosphorgehaltes mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. In Tabelle 6 sind die Molekularvolumina der Verbindungen von stöchiometrischer Zusammensetzung angegeben, wie man sie durch Interpolieren aus Tabelle 5 findet; ferner die daraus zurückberechneten Dichten und die, wie soeben, subtraktiv er-

¹⁾ Die aus dem Schmelzflusse erstarrten Präparate waren meist stark verlunkert und daher zur Dichtebestimmung wenig geeignet.

Tabelle 6

	$d_{\text{pyk.}}$ (WIECHMANN)	d_R (nach FYLKING) ber. ¹⁾	MV	MV _R	P-Volumen subtr. (Mn = 7,26)	
					aus MV	aus MV _R
MnP ₃	4,26	—	34,7	—	9,1	—
MnP	5,34 ²⁾	5,78	16,1	14,87	8,8	7,6
Mn ₂ P	6,02	6,32	23,4	22,3	8,9	7,8
Mn ₄ P	6,40	—	39,2	—	—	—

mittelten Phosphor-Inkrementen. Bemerkenswert ist der Vergleich mit den röntgenographisch bestimmten Räumen bzw. den Röntgendichten. Man ist daran gewöhnt und weiß es von der hier unmittelbar vergleichbaren Raumchemie der Eisenphosphide, daß sich die Röntgenvolumina kleiner ergeben, als die pyknometrisch bestimmten. Indessen ist hier der Unterschied besonders beim MnP auffällig groß.

§ 7. Zum Vergleiche der Phosphide des Mangans, des Rheniums und des Eisens. In der folgenden Zusammenstellung sind die Phosphide angegeben, die teils tensionsanalytisch (Formeln links von der Trennungslinie), teils thermisch-analytisch (rechts von der Trennungslinie) nachgewiesen sind:

ReP ₃	ReP ₂	ReP	ReP _{0,5}	—	—
MnP ₃	—	MnP	MnP _{0,5}	—	MnP _{0,25}
—	FeP ₂	FeP	FeP _{0,5}	FeP _{0,33}	—

Beim Eisen fehlt das Triphosphid; beim Rhenium fehlen niedrigere Phosphide, wie sie beim Mangan und beim Eisen nachgewiesen wurden. Diese Abstufung ist nicht ungewöhnlich. Auffällig ist das Fehlen des Mangandiphosphids; doch kann innerhalb der Grenzen der von uns benutzten Beobachtungsmöglichkeiten in dieser Hinsicht nicht der geringste Zweifel sein.

Zur Begutachtung der Affinitäten ergänzen wir Wertereihen, wie sie auf Grund hiesiger Messungen HARALDSEN schon einmal zusammengestellt hat³⁾. In dem nachfolgenden Schema sind die Celsiustemperaturen angegeben, bei welchen die mit dem Atomkoeffizienten n gekennzeichnete Phosphide der genannten Metalle den Phosphordampfdruck einer Atmosphäre, jeweils bezogen auf die vorherrschenden Molekülarten des Phosphors (P₄ bzw. P₂) erreichen:

¹⁾ K.-E. FYLKING, Ark. Kemi, Mineral. Geol. 11 B, Nr. 48 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 1824.

²⁾ Nach S. HILPERT u. T. DIECKMANN, 5,39; vgl. „Raumchemie der festen Stoffe“; nach K.-E. FYLKING 5,5.

³⁾ H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 221 (1935), 416.

Für P_4			
n	Re	Mn	Fe
3	954°	710°	—
2	1083°	—	992°

Für P_2		
n	Re	Fe
3	1055°	—
2	1147°	1088°
1	1445°	1456°

ReP_3 ist danach wärmebeständiger als MnP_3 ; ReP_2 wärmebeständiger als FeP_2 . Bei diesem Vergleiche ist freilich nicht außer acht zu lassen, daß das Dissoziationsprodukt des Rheniumtriphosphids das Diphosphid ist; aber das Dissoziationsprodukt des Mangantriphosphids ist das Monophosphid. Für die Molekulgattung P_2 zeigt sich die größere Wärmewiderstandsfähigkeit des Rheniumdiphosphids gegenüber dem des Eisens noch einmal; aber die beiden Monophosphide haben praktisch die gleiche Dissoziationstemperatur. Hier tritt ziffernmäßig etwas Ähnliches zutage, wie präparativ bei der Statistik über die Existenz der Verbindungstypen: Bevorzugung und Beständigkeit der höheren Phosphide beim Rhenium; Bevorzugung und Beständigkeit der niederen Phosphide beim Eisen. Das Mangan nimmt eine Mittelstellung ein.

Eben einer solchen Mittelstellung begegnen wir in der Raumchemie der Phosphide. In das folgende Schema sind die Phosphor-Rauminkremente eingetragen, wie man sie erhält, wenn man subtraktiv mit $Re = 8,82^1)$, $Mn = 7,26$ und $Fe = 7,05 \text{ cm}^3$ rechnet.

n	Re	Mn	Fe	n	Re	Mn	Fe
3	9,9	9,1	—	1	9,3	8,8	7,3
2	9,7	—	8,4	0,5	10	8,9	7,0

Die Rheniumphosphide sind die weiträumigsten, die des Eisens die engräumigsten; die des Mangans stehen in der Mitte. Dem Gesamtmittel aus der Raumchemie für die Phosphide, $P = 10$, kommen die Rheniumverbindungen am nächsten. Beim Vergleich zwischen Mangan und Eisen kann man auch ein röntgenographisch ermitteltes Wertepaar heranziehen; die Absolutbeträge sind kleiner, aber die Beziehung bleibt bestehen.

¹⁾ H. HARALDSEN hat die raumchemische Auswertung beim Rhenium ein wenig anders vorgenommen, ohne daß damit das Ergebnis des hier angestellten Vergleiches berührt würde.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1937.

Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 77.¹⁾**Über die niederen Phosphide des Mangans****Thermische Analyse des Systems Mangan/Manganmonophosphid²⁾**

Von FRIEDEL WIECHMANN

Mit 2 Abbildungen im Text

ZEMCZUZYNY und EFREMOW³⁾ haben eine thermische Analyse des Systems Mangan/Phosphor bis zu Phosphorgehalten von 47 Atom-% vorgenommen. Phosphorreichere Legierungen konnten unter Atmosphärendruck nicht untersucht werden, jedoch machte der Verlauf der Erstarrungskurve das Bestehen der Verbindung MnP so gut wie sicher. Im Gebiete zwischen Mangan und dem Monophosphid fand sich ein ausgeprägtes Maximum der Erstarrungskurve, dem die Zusammensetzung Mn_5P_2 zugeordnet wurde. Auf Anregung von Herrn Professor W. BILTZ wurde in Fortsetzung der tensionsanalytischen Erkundung der höheren Manganphosphide (vgl. die vorangehende Abhandlung) die thermische Analyse der phosphorärmeren Manganlegierungen wiederholt; hierbei ergaben sich einige Ergänzungen und Abweichungen gegenüber der Untersuchung von ZEMCZUZYNY und EFREMOW.

I. Herstellung der Legierungen und Aufnahme der Erhitzungs- und Abkühlungskurven

Es wurden zwei Legierungsreihen aufgenommen, wovon die eine als Grundlage aluminothermisch hergestelltes Mangan hatte (Legierungsreihe I), während für die andere Legierungsreihe destilliertes Mangan verwandt wurde (Legierungsreihe II).

Das für Legierungsreihe I verwandte Manganmetall enthielt laut Analyse 1,01% Eisen und 1,70% Rückstand (Schlacke). Das in der Vakuumschmelze von Heraeus in Hanau destillierte Mangan enthielt

¹⁾ Mitteilung 76: W. BILTZ u. FR. WIECHMANN mit röntgenographischen Beiträgen von K. MEISEL, vgl. die vorangehende Abhandlung.

²⁾ Einzelheiten sind im Manuskriptexemplar der Dissertation von FR. WIECHMANN, Hannover 1937, enthalten.

³⁾ S. ZEMCZUZYNY u. N. EFREMOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **57** (1908), 241.

nach der spektralanalytischen Untersuchung an Verunreinigungen: Fe und Si zwischen 0,01—0,001% und Cu, Ca, Al unter 0,001%¹⁾).

Der für beide Legierungsreihen verwandte rote Phosphor war nach den Angaben von HEINERTH und BILTZ²⁾ hergestellt worden; er war 99,9%ig.

Eine häufig verwandte Methode zur Herstellung der für die Aufnahme der Temperatur-Zeitkurven erforderlichen Legierungen besteht darin, daß man einer Vorlegierung, die reich an der einen Komponente ist, nach und nach von der zweiten Komponente bis zur gewünschten Zusammensetzung zusetzt. Zur Erzielung bei der thermischen Untersuchung übereinstimmender Wärmeeffekte erwies es sich aber für das vorliegende System als wesentlich vorteilhafter, jede zu messende Legierung gesondert herzustellen und zu homogenisieren.

Die Herstellung der Legierungen geschah deshalb für beide Legierungsreihen in gleicher Weise (vgl. auch vorstehende Abhandlung): Das feingepulverte Manganmetall wurde mit rotem Phosphor im gewünschten Verhältnis innig gemischt und in einem Supremaxrohr im Vakuum bei 650° unter Druck phosphoriert. Die Temperzeit betrug im Mittel 48 Stunden. Die Innehaltung dieser Zeit war zur Gewährleistung einer möglichst vollständigen Gleichgewichtseinstellung dringend notwendig. In jedem Fall war aller vorhandene Phosphor restlos aufgenommen worden. Um an Material zu sparen, dienten die schon zur Aufnahme der Temperatur-Zeitkurven verwandten Phosphide der Legierungsreihe II zur Herstellung neuer Phosphide. Hierfür wurden die Legierungen im Diamantmörser zerschlagen, im Achatmörser fein gepulvert und nun — mit der entsprechenden Menge roten Phosphors vermischt — in derselben Weise unter Druck im Vakuum durch 48-stündiges Erhitzen bei 650° aufgephosphort.

Zur Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven wurden die durch Synthese hergestellten Manganphosphide im Kohlerohrkurzschlußofen nach TAMMANN eingeschmolzen unter sorgfältig gereinigtem, sauerstofffreiem Stickstoff³⁾ in der hier üblichen Versuchsanordnung (vgl. FR. WEIBKE⁴⁾). Das Material für Tiegel und Thermoelementschutzrohr bestand für Legierungsreihe I aus Pythagorasmasse, für Legierungsreihe II aus Sinterkorund (Degussa). Die Temperaturbestimmung geschah mit einem 0,2 mm starken

¹⁾ Vgl. G. GRUBE, K. BAYER u. H. BUMM, Z. Elektrochem. 42 (1936), 805. Herr Professor Dr. G. GRUBE hatte freundlicherweise eine Probe zur Verfügung gestellt; einen anderen Teil haben wir durch Vermittelung von Herrn Direktor Dr. W. ROHN unmittelbar vom Werk erhalten. Für die Unterstützung sei auch an dieser Stelle noch besonders gedankt.

²⁾ F. HEINERTH u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 168.

³⁾ Vgl. H. KAUTSKY u. H. THIELE, Z. anorg. u. allg. Chem. 152 (1926), 344.

⁴⁾ Vgl. FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 274.

Pt/PtRh-Thermoelement, das mit den Schmelzpunkten von Cu/Ag-Eutektikum, Ag, Cu und Ni geeicht worden war.

Die Aufnahme der Abkühlungs- und Erhitzungskurven erfolgte für Legierungsreihe I subjektiv am Millivoltmeter von 15 zu 15 Sekunden bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit bzw. Erhitzungsgeschwindigkeit von 1° pro 4 Sekunden (Einwaage: 25–30 g Phosphid); für Legierungsreihe II durch photographische Aufzeichnung nach KURNAKOW¹⁾ mittels Spiegelgalvanometer und rotierender Trommel²⁾. Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde über Vor- und Parallelwiderstände so eingestellt, daß der Breite des photographischen Papiers (12 · 40 cm) eine Temperaturdifferenz von maximal 200° entsprach. Die Trommelgeschwindigkeit betrug 100 Minuten. Verwandt wurden etwa 20 g Phosphid. Für beide Versuchsreihen wurden die zu untersuchenden, feingepulverten Legierungen zunächst geschmolzen und nun unter dauerndem Rühren während etwa 5 Minuten im Schmelzfluß gehalten, erst jetzt wurde mit der Aufnahme der Abkühlungskurven begonnen.

Die Abkühlungs- und Erhitzungskurven umfaßten den Temperaturbereich von 850 – 1400° . Die Aufklärung der mit sehr geringer Wärmetönung verlaufenden Umwandlungsvorgänge der erstarrten Proben geschah durch Aufnahme von Differenzkurven mittels des Doppelspiegelgalvanometers nach SALADIN-LE CHATELIER³⁾ in der Versuchsanordnung, wie sie von FR. WEIBKE⁴⁾ beschrieben worden ist. Die Legierungsproben (im allgemeinen 6–8 g) wurden in sogenannten „Saladinröhrchen“⁵⁾ aus Quarz eingeschmolzen. Als Vergleichsprobe diente ein durchbohrtes Kupferblöckchen von 15 g Gewicht. Beide Proben wurden im Platinwiderstandsofen erhitzt bei einer Anheiz- und Abkühlungsdauer von je etwa 3 Stunden. Die hier zur Aufnahme gelangenden Manganphosphidproben (Legierungsreihe II) waren ebenfalls sämtlich durch direkte Synthese dargestellt und durch 4-tägiges Tempern bei 700° homogenisiert worden.

Zur Analyse der Legierungen. Da Pythagorasmasse und Sinterkorund von geschmolzenen Manganphosphiden je nach dem Phosphorgehalt verschieden angegriffen werden und da fernerhin

¹⁾ N. S. KURNAKOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **42** (1904), 184.

²⁾ Fabrikat: P. J. Kipp u. Zonen, Delft, Holland.

³⁾ Fabrikat: Hartmann u. Braun, Frankfurt a. M.

⁴⁾ FR. WEIBKE, Chem. Fabrik **8** (1935), 124.

⁵⁾ W. BILTZ u. FR. WIECHMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 270, Anm. 3.

Legierungen mit mehr als 30 Atom-% Phosphor schon einen sehr merklichen Abbrand erleiden, wurde die Zusammensetzung jeder Legierung durch Analyse (vgl. die hier vorangehende Abhandlung) kontrolliert.

Zur Manganbestimmung wurde der Regulus zerschlagen und eine Analysenprobe aus der Bodenschicht (in Tabelle 1 mit „u“ bezeichnet) und eine zweite aus der Oberschicht (mit „o“ bezeichnet) entnommen. Die Legierungen wurden in Königswasser gelöst und der Mangangehalt titrimetrisch nach der Wismutatmethode bestimmt.

Zur Phosphorbestimmung wurden die Legierungen mit Soda-Natrium-superoxyd aufgeschlossen; Phosphor wurde nach voraufgehender Phosphormolybdatfällung als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ausgewogen.

Der Eisengehalt der Phosphide der Legierungsreihe I wurde durch Titration mit TiCl_3 bei Verwendung von Kaliumrhodanid als Indikator ermittelt¹⁾.

Der beim Lösen der Legierungen in Königswasser bleibende Rückstand wechselte für beide Legierungsreihen zwischen 1,5 und 3%. Der Eisengehalt der Legierungsreihe I betrug im Mittel 0,9%, die Legierungen der Reihe II waren eisenfrei.

Tabelle 1

Legierungsreihe	Rückstand %	Eisen %	Mangan (Gew.-%)		Mittel %	Phosphor (Gew.-%)	Summe aus Rückstand Fe, Mn u. P	Phosphor (At.-%)
			„u“	„o“				
Mangan (I)	1,70	1,01	97,18	97,14	97,16	—	99,87	—
II	1,34	—	86,25	86,33	86,29	12,13	99,76	19,93
I	2,69	0,92	84,02	84,33	84,17	12,07	99,85	20,08
I	1,70	0,85	76,17	76,17	76,17	21,18	99,90	32,74
II	1,87	—	76,80	76,83	76,82	21,20	99,89	32,83

Tabelle 1 gibt als Beispiele die Vollanalysen für vier ausgesuchte Legierungen und außerdem die Zusammensetzung des für Legierungsreihe I verwandten Manganmetalles. Nach den Analysenzahlen zu urteilen, dürfte der Rückstand offenbar nur mechanisch beigemengtes Tiegelmaterial sein, während Eisen wohl von vornherein in dem aluminothermisch hergestellten Mangan als Metall vorgelegen hat. Es wurde daher als Metallgehalt für Legierungsreihe I die Summe von Mn + Fe angesehen und hiermit die in Tabelle 2 enthaltenen Atomprozentzahlen für Phosphor berechnet. Bei dieser Berechnungsweise ließen sich die Erstarrungsbilder für die beiden Legierungsreihen zur Deckung bringen.

¹⁾ Vgl. H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen, I. Aufl., S. 133. 1930. S. Hirzel, Leipzig.

Tabelle 2
Erstarrungs- und Umwandlungsvorgänge im System Mn-MnP
Reihe I: Subjektive Ablesung; Reihe II: Nach KURNAKOW; α, β -Mn-Umwandlung nach SALADIN-LE CHATELIER

Le- gierungs- reihe Nr.	P		Er- starrungs- beginn °C	Peri- tektikum °C	Dauer der peritekt. Umsetzung sec ¹⁾	Umwand- lungslinie °C	Dauer der Umwand- lung sec ¹⁾	Er- starrungs- ende °C	Dauer der Erstarrung sec ¹⁾	α, β -Mn- Umwand- lung °C	Röntgen- bild	
	Gew.-%	At.-%										
Mangan (dest.)												
II	0,29	0,52	1244	—	—	—	—	962	—	742	α -Mn	
II	1,16	2,10	1236	—	—	—	—	962	—	743	α -Mn + α -Mn ₃ P	
II	2,30	4,08	1219	—	—	—	—	963	90	743		
I	2,63	4,69	1185	—	—	—	—	958	100	744		
I	3,95	6,95	1175	—	—	—	—	960	150	744		
I	4,92	8,60	1122	—	—	—	—	962	180	744		
I	5,76	10,02	1066	—	—	—	—	960	210	744	α -Mn ₃ P	
II	6,33	10,98	984	—	—	—	—	960	150	746		
I	6,73	11,60	992	—	—	—	—	960	150	746		
I	7,19	12,39	1004	—	—	—	—	960	150	746		
I	8,06	13,80	1016	—	—	—	—	960	120	746		
II	8,51	14,61	1037	—	—	1016	90	962	90	746	α -Mn ₃ P	
I	10,10	17,04	1076	—	—	1018	180	960	20	746		
II	12,13	19,93	1093	1085	120	1016	270	?	—	—		α -Mn ₃ P + Mn ₂ P
I	12,07	20,08	1100	1084	135	1014	250	?	—	—		
I	13,88	22,73	1186	1085	90	1014	240	?	—	—		
II	14,80	23,99	1220	1086	60	1019	150	?	—	—		
I	16,43	26,33	1264	1085	60	1014	120	?	—	—		
II	17,33	27,46	1293	1086	50	1018	90	—	—	—	Mn ₂ P	
I	17,61	28,00	1298	1082	—	—	—	—	—	—		Mn ₂ P
I	18,16	28,68	1311	1085	—	—	—	—	—	—		
I	19,43	30,35	1320	1083 (?)	—	—	—	—	—	—		
II	20,81	32,30	1325	—	—	1018	—	—	—	—		
I	21,18	32,74	1326	} Erstarrungstemperatur der Verbindung Mn ₂ P							—	
II	21,20	32,83	1326								—	
II	21,24	32,97	1325								—	
I	22,43	34,34	1316								—	
II	23,18	35,65	1290								—	
I	24,61	37,12	1254								—	
I	24,91	37,54	1235								—	
II	26,33	39,75	1142								—	
I	27,92	41,20	1108								—	
I	29,69	43,33	1141								—	

1) Um vergleichbare Haltezeiten zu erhalten, wurde auf 4 cm³ Legierung umgerechnet.

II. Das Zustandsschaubild

In Tabelle 2 und Abb. 1 sind die Ergebnisse der thermischen Analyse zusammengestellt. Zur Festlegung der Temperaturen des Abscheidungsbeginnes dienten Abkühlungskurven; für alle übrigen

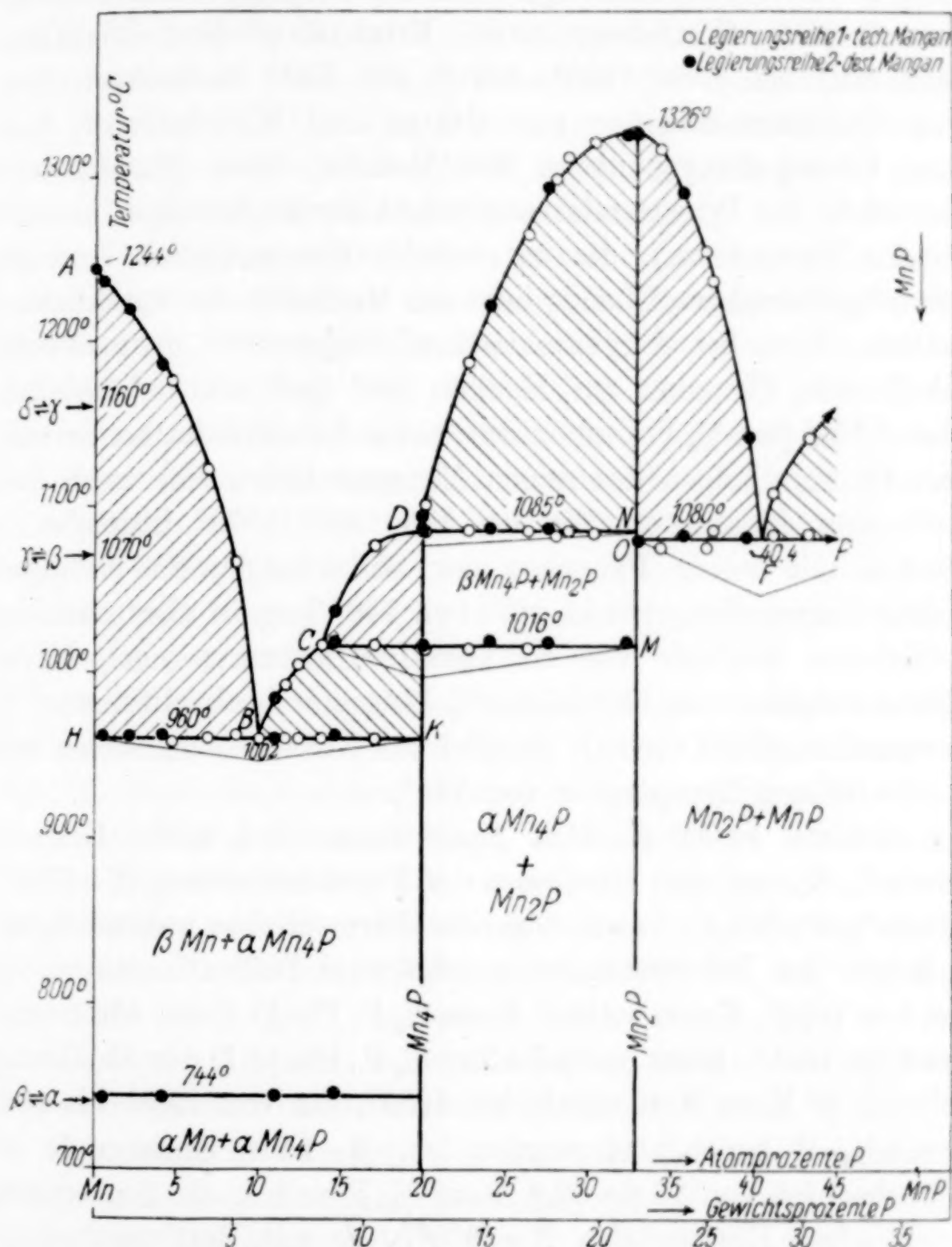


Abb. 1. Zustandsdiagramm des Systems Mn-MnP

beobachteten Wärmetönungen, einschließlich der Umwandlungsvorgänge im festen Zustande, wurden die entsprechenden Temperaturen den Erhitzungskurven entnommen.

Hiernach bestehen innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes 0—43 Atom-% Phosphor zwischen Mangan und Phosphor

die beiden Verbindungen: Mn_4P und Mn_2P . Die letztere Verbindung hat bei 1326° ein ausgeprägtes Maximum; Mn_4P bildet sich peritektisch.

Der Erstarrungspunkt und Schmelzpunkt destillierten Mangans fand sich zu 1244° (Abkühlung). Umwandlungspunkte des reinen Mangans wurden (Verfahren nach KURNAKOW bzw. SALADIN-LE CHATELIER) bei etwa 1160° , 1070° und 740° beobachtet. Das steht im Einklange mit den von GRUBE und Mitarbeitern¹⁾ festgestellten Umwandlungspunkten des Metalls. Beim Zusatze von Phosphor sinkt der Primärerstarrungspunkt der Legierungen bis 960° (eutektische Temperatur); die eutektische Konzentration liegt bei 10,0 Atom-% Phosphor. Ebenda liegt das Maximum der eutektischen Haltezeiten. Eine bei der eutektischen Temperatur nennenswerte Löslichkeit von Phosphor im Mangan ließ sich nicht feststellen; schon bei 0,52 Atom-% Phosphor wurde das Eutektikum beobachtet. Von den Umwandlungen des reinen Mangans ließen sich nach dem Verfahren von KURNAKOW die bei 1160 und 1070° liegenden in Legierungen mit wenig Phosphor nur andeutungsweise verfolgen. Der tiefste Umwandlungspunkt bei etwa 740° konnte aber nach der empfindlicheren Methode von SALADIN-LE CHATELIER noch bis zu einer Konzentration von 14,6 Atom-% Phosphor beobachtet werden. Die Umwandlungslinie verläuft parallel zur Konzentrationsachse und bei einer mittleren Temperatur von 744° .

Im Gebiete zwischen dem Eutektikum ($t = 960^\circ$; Konz. = 10,0 Atom-% P) und dem Maximum der Primärerstarrung ($t = 1326^\circ$; 32,9 Atom-% P; Mn_2P) waren folgende Wärmeeffekte wahrnehmbar: 1. Die Kurve der Primärerstarrung zeigt zwei Diskontinuitäten, die erste bei $t = 1016^\circ$, Konz. = 13,8 Atom-% P, Punkt C der Abbildung; die zweite bei 1085° , Konz. = 19,7 Atom-% P, Punkt D der Abbildung, interpoliert. 2. Eine Horizontale bei 1085° , die von 19,93 bis etwa 30,3 Atom-% P beobachtet worden ist. 3. Eine Horizontale bei 1016° , beobachtet von 13,8—32,3 Atom-% P und 4. die Fortsetzung der eutektischen Horizontalen ($t = 960^\circ$), die mit Bestimmtheit bis 17,04 Atom-% P beobachtet werden konnte²⁾. Als für die Diskontinuität im untersuchten Gebiete charakteristische Konzentration

¹⁾ G. GRUBE, K. BAYER u. H. BUMM, Z. Elektrochem. **42** (1936), 805.

²⁾ Gelegentlich im Gebiete über 20 Atom-% P auftretende, aber sehr unsichere Wärmeeffekte (vgl. ? der Tabelle 2) lassen sich deuten, wenn man annimmt, daß die peritektische Bildung von Mn_4P bei schneller Abkühlung zum Teil übersprungen wird.

ergibt sich die mit $[20 \text{ Atom-}\% \text{ P}]$. Diese Konzentration ist gekennzeichnet: a) durch das Maximum der Haltezeiten längs der 1085° -Horizontalen bei 20,08 Atom-% P; b) durch das Maximum der Haltezeiten längs der 1016° -Horizontalen bei 19,93 Atom-% P; c) durch Extrapolation der Haltezeiten längs der 960° -Horizontalen auf die Zeit Null; d) durch den röntgenographischen Nachweis des Auftretens einer neuen Phase zwischen 19,93 und 22,73 Atom-% P (vgl. Abschnitt III). Die Deutung, die hiernach dieses Gebiet findet, ist die folgende: bei 1085° bildet sich aus primär ausgeschiedenem Mn_2P und Schmelze die Verbindung Mn_4P mit 20,0 Atom-% P. Diese Verbindung erfährt eine polymorphe Umwandlung: $\beta \text{ Mn}_4\text{P} \rightarrow \alpha \text{ Mn}_4\text{P}$ bei 1016° ¹⁾. Unterhalb der Phosphorkonzentration von 20,0 Atom-% P erfolgt die Erstarrung der Restschmelze zu dem Eutektikum $\text{Mn}/\text{Mn}_4\text{P}$ bei 960° . Das darin eutektisch erstarrte Manganmetall erfährt bei 744° seine letzte polymorphe Umwandlung. Im Sinne dieser Deutung sind in der Abbildung die Horizontalen durchgezeichnet. Auffällig ist der hohe Wärmeeffekt der Umwandlung des $\beta \text{ Mn}_4\text{P}$ bei 1016° ; nach den Haltezeiten zu urteilen, ist er etwa doppelt so groß wie der Wärmeeffekt der peritektischen Entstehung dieses Stoffes bei 1085° .

Das Maximum der Erstarrungstemperaturen liegt bei 1326° und der Konzentration 32,8 Atom-% P. Diese Phase erstarrt einheitlich; die Zusammensetzung entspricht nicht völlig genau der Formel Mn_2P , sondern der Formel $\text{Mn}_{2,05} \text{P}$. Eine solche Überschreitung ist nichts Ungewöhnliches. Die eutektische Horizontale zwischen der Mn_2P -Phase und der nächst höheren, tensionsanalytisch nachgewiesenen Verbindung MnP ist bei 1080° bis zur Konzentration von 43,33 Atom-% P beobachtet worden; man kann sie nach der graphischen Extrapolation der Haltezeiten bis 50 Atom-% P zeichnen. Die eutektische Konzentration liegt bei 40,4 Atom-% P.

Die folgende Übersicht (S. 138) gibt die Zusammenfassung der thermoanalytischen Ergebnisse und den Vergleich mit den Angaben der Literatur.

Hiernach decken sich die Angaben über das untere und obere Eutektikum hinsichtlich der Temperaturen und der Konzentrationen ziemlich weitgehend. Auch die Temperaturangaben über das Schmelz-

¹⁾ Die Diskontinuität der Primärerstarrung der Punkte C entspricht dieser Umwandlung und nicht etwa einer neuen Verbindungsbildung. Dies wird durch den Verlauf der eutektischen Horizontalen bei 960° und durch den Gang der Horizontalen bewiesen. Vgl. auch den röntgenographischen Teil.

Nach hiesigen Beobachtungen				Nach ZEMCZUZYNY-EFREMOW
Phase	Erstarrungs- punkt bzw. Bildungs- temp. in °C	Umwand- lungspunkte in °C	Konzen- tration At.-% P	
Mn	1244	1160, 1070 740	—	Erstarrungspunkt 1260°
Eutektikum Mn/Mn ₃ P	960	—	10,0	Eutektikum Mn/Mn ₃ P ₂ 964°; 9,5 At.-% P
Mn ₄ P	1085	1016	—	—
Mn ₂ P	1326	—	—	Mn ₅ P ₂ 1390°
Eutektikum Mn ₂ P/Mn ₃ P	1080	—	40,4	Eutektikum Mn ₅ P ₂ /Mn ₃ P; 1095°; 40,5 At.-%

punktsmaximum dürften, wenn man berücksichtigt, daß die Thermo-
elemente der früheren Autoren mit anderen Festpunkten geeicht
sind, in Einklang zu bringen sein. Nicht dagegen ist die jetzige
Festlegung der Zusammensetzung der Verbindung Mn₂P vereinbar
mit den früheren Angaben; ebenso lassen diese einen Hinweis auf
das Bestehen des Mangansubphosphids Mn₄P vermissen. In der
Literatur (vgl. die hier vorangehende Abhandlung) findet sich ferner
mehrfach ein Mn₃P₂ mit 40 Atom-% P und ein Mn₃P mit 25 Atom-% P
erwähnt. Die Konzentration mit 40 Atom-% P entspricht einem
Eutektikum, aber keiner Verbindung; bei 25 Atom-% P findet sich
keinerlei Diskontinuität.

Auswertbare Schliffbilder der erschmolzenen Legierungen ließen
sich nicht herstellen. Mit Ausnahme von Einzelfällen, wie z. B. bei
Mn_{2,05}P, waren sie mit kleinen, Muscheln ähnlichen Punkten besät
und stark verlunkert, übrigens eine Beobachtung, wie sie bereits
ZEMCZUZYNY und EFREMOW gemacht hatte. Wohl aber konnten die
Ergebnisse der thermischen Messungen durch Röntgenuntersuchungen
gesichert werden.

III. Röntgenuntersuchungen

Zur Herstellung der Röntgenaufnahmen wurden nur solche
Legierungen verwandt, die bereits zur Aufnahme der Temperatur-
Zeitkurven gedient hatten und die außerdem noch nach dem Zer-
kleinern durch viertägiges Tempern bei 700° rekristallisiert waren.
3—4stündige Belichtung mit Cr_K-Strahlung aus einem zerlegbaren
Seemannrohr (30 kV, 18 mAmp.) lieferte klare, gut vermeßbare
Bilder. Abb. 2 gibt Strichzeichnungen einer Auswahl von charakte-
ristischen Debyeogrammen.

Das Konzentrationsgebiet von 0—19,93 Atom-% P wird beherrscht vom Linienmuster des α -Mn₄P; daneben finden sich nur

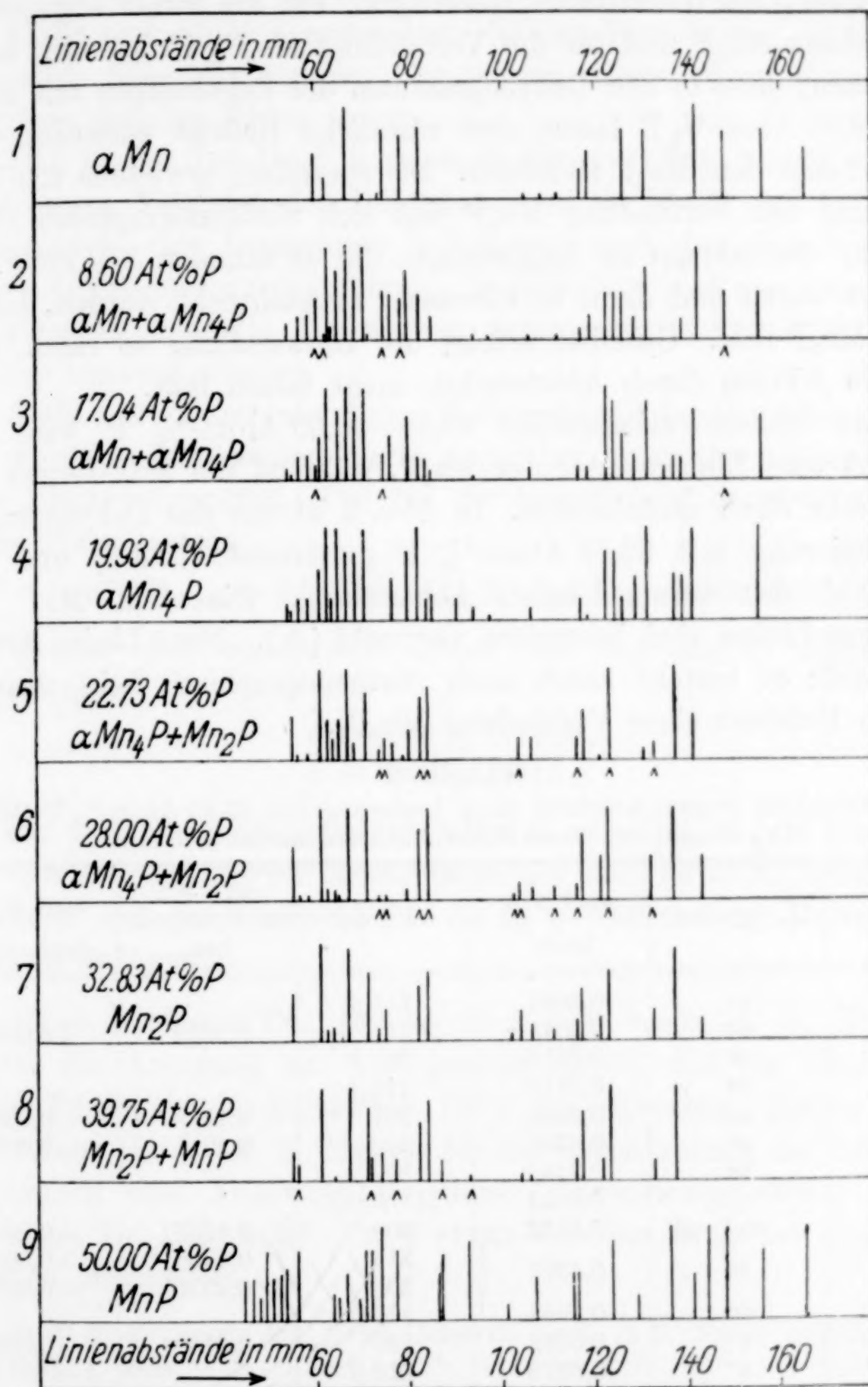


Abb. 2. Röntgenbilder zum System Mn-MnP

α -Mn-Linien. Diese einwandfrei vom α -Mangan herrührenden Reflexe sind im Bild 2 und 3 der Abb. 2 besonders bezeichnet (\wedge). Eine Linienverschiebung ist nicht zu beobachten.

Auch für das Konzentrationsgebiet 19,93—32,83 Atom-% P (Abb. 2, Bild 4—7) bestätigt die röntgenographische Überprüfung die Deutung der thermischen Messungen. Für die früher angegebene Verbindung Mn_3P und für die Verbindung Mn_5P_2 finden sich keine Anzeichen; denn in den Debyeogrammen der Legierungen mit 22,73 und 28,00 Atom-% P lassen sich sämtliche Reflexe entweder dem $\alpha\text{-Mn}_4\text{P}$ oder dem Mn_2P zuordnen. Die thermisch erwiesene α, β -Umwandlung der Verbindung Mn_4P ließ sich röntgenographisch nicht belegen. Aufnahmen an Legierungen, die 48 Stunden bei 1030° getempert waren und dann in Eiswasser abgeschreckt wurden, gaben das $\alpha\text{-Mn}_4\text{P}$ -Bild. Offenbar erfolgt die Umwandlung so rasch, daß sich die β -Form durch Abschrecken nicht fassen läßt.

Das Konzentrationsgebiet 32,83—50,00 Atom-% P wird beherrscht vom Linienmuster des Mn_2P , während die MnP -Linien dagegen sehr stark zurücktreten. In Abb. 2 ist nur das Debyeogramm der Legierung mit 39,75 Atom-% P gezeichnet (Bild 8) und das MnP -Bild der vorangehenden Abhandlung. Die dem MnP zugehörigen Linien sind besonders vermerkt (\wedge). Neue Linien treten nicht auf; es besteht somit auch röntgenographisch kein Hinweis auf die Existenz einer Verbindung Mn_3P_2 .

Tabelle 3

Pulveraufnahme (unsymmetrisch) einer Legierung mit 32,83 Atom-% P (Mn_2P) Cr_K -Strahlung (ohne Filter), Stäbchendicke 0,65 mm

$\vartheta/2$ korr.	I. (gesch.)	$\sin^2 \vartheta/2$ beob.	$hkl \alpha/\beta$	$\sin^2 \vartheta/2$ (n. FYLKING) ber.	$\sin^2 \vartheta/2$ beob.-ber.
27,0	m	0,2061	111 β		
30,1	sst	0,2015	111	0,2013	+0,0002
30,8	ss	0,2610	201 β		
31,4	ss	0,2715	210 β		
33,1	sst	0,2982	201	0,2986	-0,0004
35,1	st	0,3306	210	0,3311	-0,0005
36,2	ss	0,3488	300 β		
37,2	s^+	0,3655	211/200 β		
40,7	m^+	0,4252	300	0,4257	-0,0005
41,5	st	0,4391	211	0,4405	-0,0014
			200	0,4376	+0,0015
50,7	sss	0,5988	311 β		
51,6	s^+	0,6142	310	0,6149	-0,0007
53,0	s^-	0,6378	212 β		
55,4	ss	0,6776	221	0,6770	+0,0006
57,8	s	0,7161	401/302 β		
58,4	m^+	0,7254	311	0,7243	+0,0011
60,4	s	0,7560	400	0,7568	-0,0008
61,2	sst	0,7679	212	0,7687	-0,0008
68,5	sst	0,8657	401	0,8662	-0,0005
			302	0,8633	+0,0024
71,5	s	0,8993	320	0,8987	+0,0006

Zur Struktur des Mn_2P . Hierüber finden sich bereits Angaben bei K.-E. FYLKING¹⁾. Hiernach kristallisiert Mn_2P hexagonal, genau wie Fe_2P . Die Abmessungen des Elementarkörpers werden mit a 6,08 und c 3,45 Å angegeben. Nähere Einzelheiten, in Sonderheit auch über die Art der Herstellung dieses Phosphides, sowie Vermessungsdaten fehlen jedoch.

Daß in der Tat Mn_2P hexagonale Struktur hat, wurde gestützt durch einen Vergleich der Debyeogramme für Mn_2P und Fe_2P . Es gelang auch, eine hexagonale Indizierung nach den Angaben FYLKING's vollständig durchzuführen. In Tabelle 3 sind die gemessenen Winkelwerte und die Indizierung zusammengestellt. Alle Linien können benannt werden.

Stellt man diesen gefundenen Werten die mit den Gitterkonstanten von FYLKING berechneten Werte gegenüber, so ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Die für die Berechnung benutzte quadratische Form lautet:

$$\sin^2 \vartheta/2_{(hkl)} = 0,04716 (h^2 + k^2 + h k) + 0,10986 \cdot l^2.$$

Die daraus sich ergebenden Daten des hexagonalen Elementarkörpers sind:

$$\begin{aligned} a &= 6,08 \pm 0,02 \text{ Å}, \\ c &= 3,45 \pm 0,015 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Mit der pyknometrisch gefundenen Dichte von $d_{\text{pyk.}} = 6,02$ berechnet sich die Molekülzahl im Elementarkörper zu $2,86 \sim 3$. Umgekehrt berechnet sich die Röntgendichte zu $d_R = 6,32$ und das Molvolumen MV_R zu $22,3 \text{ cm}^3$.

Herrn Professor Dr., Dr.-Ing. E. h., Dr. techn. E. h. W. BILTZ sei für die Anregung zur vorliegenden Arbeit und für deren vielseitige Förderung der herzlichste Dank ausgesprochen. Ferner danke ich bestens Herrn Dr. K. MEISEL für die Durchführung der Röntgenaufnahmen und Anleitung bei deren Auswertung, ebenso Herrn Dozenten Dr.-Ing. habil. FR. WEIBKE für Beratung bei den thermischen Messungen.

¹⁾ K.-E. FYLKING, Ark. Kemi, Mineral. Geol. 11 B, Nr. 48 (1934); Chem. Zbl. 1935, I, 1824.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

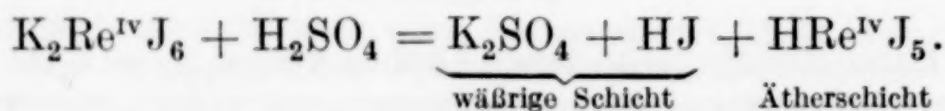
Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1937.

Rheniumpentajodwasserstoffsäure

Von WILHELM BILTZ

Aus Untersuchungen mit FRIEDRICH WILHELM WRIGGE,
ELSE PRANGE und GÜNTHER LANGE¹⁾

§ 1. Wenn man Kaliumrheniumhexajodid, K_2ReJ_6 , in 20%iger Schwefelsäure löst und die schwarzrote Lösung mit Äther schüttelt, so entfärbt sich die Schwefelsäure und der Äther wird schwarzrot. Dabei bleibt das gesamte Kalium und $\frac{1}{6}$ des Jods in der wäßrigen Phase; das Rhenium und das restliche Jod werden von der ätherischen Schicht aufgenommen, so daß in dieser das Atomverhältnis von Rhenium zu Halogen wie 1 : 5 wird. Wie eine Wertigkeitsbestimmung des im Äther befindlichen Rheniums ergab, liegt das Element daselbst in unverändert vierwertiger Form vor. Somit ist die folgende Reaktionsgleichung gesichert:



Eine Rheniumjodwasserstoffsäure war bisher nicht bekannt. Durch die vorliegende Reaktion wird sie allerdings nicht isoliert, wohl aber in ätherischer Lösung rein erhalten, und zwar nicht in der zweiwertigen Form, wie sie das Kaliumsalz bildet, sondern einwertig, als Rheniumpentajodwasserstoffsäure. Über diese Reaktion wird im folgenden berichtet.

¹⁾ Herr FR. W. WRIGGE und Fräulein E. PRANGE haben Verbindungen von Rhenium mit Jod darzustellen versucht, worüber die genannte Verfasserin in ihrer Staatsprüfungsarbeit, Hannover, berichtet. Das wesentliche positive Ergebnis war, daß man eine ätherische Lösung einer Rhenium/Jod-Verbindung mit dem gleichbleibenden Atomverhältnis 1 : 5 erhalten kann. Wenngleich es von vornherein am wahrscheinlichsten und durch die Begleitumstände nahegelegt war, daß es sich um $HReJ_5$ handle, war bei der überaus großen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit unserer Rhenium/Jod-Präparate noch eine unmittelbare Wertigkeitsbestimmung und eine weitere Sicherstellung der Ergebnisse unter Luftausschluß erwünscht. Diese Arbeit führte Herr G. LANGE aus.

§ 2. Kaliumrheniumhexajodid wurde nach dem Verfahren von BRISCOE, ROBINSON und RUDGE¹⁾ aus Kaliumperrhenat hergestellt. Wir fanden es nützlich, dabei folgendes Mischungsverhältnis anzuwenden: 2 g KReO_4 , 100 g H_2O , 4 g KJ und 50 g Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7 \sim 57\%$ HJ) und diese Lösung auf dem Sandbade auf vielleicht $\frac{1}{4}$ einzuengen, bis Kristallisation begann. Die nach dem Erkalten abgesaugten schwarzen Kristalle wurden mit Alkohol von Kaliumjodid und Mutterlauge befreit und im Vakuumexsikkator bei Raumtemperatur getrocknet. Es ist, wie bereits BRISCOE und Mitarbeiter bemerkten, nötig, einen erheblichen Überschuß an Jodwasserstoffsäure zu verwenden, wenn man eine Hydrolyse des Salzes vermeiden will. Zur Analyse des Salzes diente ein Arbeitsgang, wie er im Rahmen dieser Arbeit auch sonst für alle vergleichbaren Fälle angewendet wurde: Die Probe wurde mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst; der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade beseitigt, die Lösung wurde mit Schwefelsäure neutralisiert und so viel überschüssige Schwefelsäure zugesetzt, daß die Mischung an H_2SO_4 etwa 5%ig wurde. Dann unterwarf man die Lösung der Schwefelwasserstoff-Fällung unter Druck (Verfahren nach W. GEILMANN und G. LANGE; eine ausführlichere Veröffentlichung erfolgt später). Man sättigt dazu die etwa 50—80 cm³ betragende Flüssigkeit in einer zunächst offenen 100 cm³ fassenden Druckflasche aus Geräteglas (zylindrische Form, kurzer Hals, halbkugelter Boden, 2—3 mm Wandstärke) bei Raumtemperatur mit Schwefelwasserstoff, verschließt die Flasche mit einem Gummistopfen, bindet diesen fest und erwärmt die Flasche etwa 1 Stunde unter den entsprechenden Schutzmaßregeln in einem siedenden Wasserbad. Das Rheniumsulfid fällt quantitativ in leicht zu handhabender Form aus und wird zur Wägung in Nitronperrhenat übergeführt. Im Filtrate wird nach Beseitigung des Schwefelwasserstoffs im Kohlendioxidstrome das Jod als Jodsilber gefällt und nach Bedarf das Kalium als Sulfat bestimmt:

	Ber. % für K_2ReJ_6	% gefunden von			
		G. LANGE		E. PRANGE	
K	7,62	—	—	—	7,91
J	74,22	74,24	74,30	74,10	74,51
Re	18,16	18,14	18,09	18,24	18,10

¹⁾ H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON u. A. J. RUDGE, Journ. chem. Soc. 1931, II, 3218.

§ 3. Die Ausschüttelversuche. Etwa 200—450 mg K_2ReJ_6 wurden in 50 cm^3 20%iger ($\sim 4\text{ n}$) Schwefelsäure kalt gelöst; die Lösung wurde mit 50 cm^3 peroxydfreien Äthers im Scheidetrichter etwa 1—2 Minuten geschüttelt; die Schichten wurden getrennt und für sich analysiert. Der erste entscheidende Versuch dieser Art (Tabelle 1, Nr. 1) wurde von FR. W. WRIGGE und E. PRANGE in den kalten Märztagen dieses Jahres ausgeführt; eine Wiederholung (G. LANGE) in den heißen Tagen des Juni führte zu Mißerfolgen: die schwefelsaure Schicht wurde nicht farblos. Rheniumdioxydhydrat schied sich zum Teil aus, die Trennung war ganz unvollkommen. Wegen dieser Störungen durch Hydrolyse wurden die endgültigen Versuche unter Eiskühlung und bei Ausschluß von Luft durchgeführt. Man benutzte einen Doppelscheidetrichter. In den unteren Scheidetrichter kam die Substanz; er wurde dann mit Stickstoff gefüllt, die benötigte Menge luftfreier eisgekühlter Schwefelsäure unter Stickstoffdruck eingelassen, das Einfüllrohr abgeschmolzen und die Substanz gelöst. Dann wurde aus dem oberen, im Tubus des unteren montierten Scheidetrichter der eisgekühlte Äther zugelassen; die Schichten wurden durchgeschüttelt und unter Stickstoffdruck durch den Abfaßhahn des unteren Scheidetrichters getrennt. Der untere Scheidetrichter stand während des ganzen Verfahrens, sofern er nicht zum Schütteln herausgenommen wurde, in Eis. Bei dieser Versuchsanordnung wurde die schwefelsaure Schicht stets farblos; die ätherische sah schwarz, in dünner Schicht schwarzrot aus. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 1. In der Tabelle sind die Analysenzahlen für die beiden Schichten getrennt aufgeführt. Die Zuverlässigkeit der Arbeit wird durch die unter $\Sigma\text{ Re } \%$ und $\Sigma\text{ J } \%$ gegebenen Zahlen erwiesen.

Tabelle 1

Nr.	Ein- waage mg	I in d. Schwefelsäure			II in Äther		$\Sigma\text{ Re } \%$	$\Sigma\text{ J } \%$	$\text{J}_\text{I}:\text{J}_\text{II}$	$\text{Re}_\text{II}:\text{J}_\text{II}$	Beobachtet von
		K %	Re %	J %	Re %	J %					
1	458,9	7,8	0,5	14,1; korr. 12,4	17,6	60,6	18,1	74,7	1 : 4,89	1 : 5,05	E. PRANGE
2	253,6	—	nichts	12,9	17,7	61,4	17,7	74,3	1 : 4,76	1 : 5,09	G. LANGE
3	267,1	—	nichts	12,0	—	62,1	—	74,1	1 : 5,17	—	G. LANGE
4	194,6	—	—	—	17,5	59,2	17,5	—	—	1 : 4,97	G. LANGE
% ber. . .		7,6	0,0	12,4	18,2	61,8	18,2	74,2	1 : 5	1 : 5	
Atomzahlen gef. im Mittel		2,09	0,01	1,07	0,99	5,02					
Atomzahlen ber. . . .		2,00	0,0	1,00	1,00	5,00					

Diese Summen müssen gleich den entsprechenden Prozentgehalten des verwendeten Kaliumrheniumjodids sein. Wie man beim Vergleiche mit den in der unteren Zeile der Tabelle angegebenen Prozentgehalten (% ber.) sieht, trifft dies weitgehend zu. Das Kalium fand sich, wie das nicht anders zu erwarten war und durch eine Analyse noch besonders belegt wurde, vollständig in der wäßrigen Phase, die in der Tabelle mit I bezeichnet ist. Vom Rhenium fand sich bei gelungenen Präzisionsversuchen in der wäßrigen Phase nichts. Ohne Luftausschluß ist bei der extrem großen Oxydierbarkeit unserer Präparate nicht zu vermeiden, daß ein wenig (Versuch Nr. 1; 0,5%) dorthin gelangt. Das Jod findet sich verteilt und zwar, wie die vorletzte Spalte der Tabelle zeigt, derart, daß das Verhältnis $J_I : J_{II}$ im Mittel 1:5 wird¹⁾; das Verhältnis von Rhenium zu Jod der ätherischen Schicht ist ebenfalls 1:5. In dem untersten Teil der Tabelle links sind die Prozent- bzw. Atomzahlen des Kaliumrheniumhexajodids so aufgeteilt, wie es der in § 1 genannten Reaktionsgleichung entspricht. Die bis in die Einzelheiten gehende Näherung zeigt, daß diese Gleichung zu Recht besteht, zunächst wenigstens insofern, als durch die Behandlung des Komplexsalzes mit Schwefelsäure eine kaliumfreie Verbindung gebildet wird, die sämtliches Rhenium und $\frac{5}{6}$ des Gesamtjods enthält, und die vollständig vom Äther aufgenommen wird. Es war bei der Oxydationsfähigkeit unseres Stoffes mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die Rheniumverbindung in Phase II ein Derivat des fünfwertigen Rheniums, also Re^VJ_5 sei. Zum endgültigen Nachweise der Formel HReJ_5 wurde die nachfolgende Wertigkeitsbestimmung ausgeführt.

§ 4. Bestimmung der Wertigkeit des Rheniums in der Ätherschicht. GEILMANN und WRIGGE²⁾ haben Rheniumpentachlorid hydrolytisch gespalten und bestimmt, welcher Prozentsatz an Rhenium als Dioxydhydrat fiel, welcher als Perrhenat in Lösung blieb. GEILMANN und HURD³⁾ haben Kaliumrheniumhexachlorid hydrolysiert und die als Dioxydhydrat anfallende Menge Rhenium gemessen. Theoretisch müßten im ersten Falle nach $3\text{Re}^V = 2\text{Re}^{IV} + \text{Re}^{VII}$ 66,7% Re im Niederschlage und 33,3% Re in der Lösung sein; im zweiten Falle, wo man von einem Stoff mit vier-

¹⁾ Der Jodwert der wäßrigen Schicht bei Versuch Nr. 1 ist auf Grund der nach Phase I gelangten Rheniummenge korrigiert unter Benutzung des Resultats, daß das Verhältnis $\text{Re} : \text{J}$ in der ätherischen Schicht 1:5 ist.

²⁾ W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 256.

³⁾ W. GEILMANN u. L. C. HURD, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 263.

wertigem Rhenium ausging, hätte das gesamte Rhenium fallen müssen. Der Befund entspricht der Forderung weitgehend; nur ist jedesmal die als Dioxyd fallende Menge Rhenium kleiner als berechnet und der in Lösung vorliegende Anteil höher, weil das Rheniumdioxydhydrat insbesondere in alkalischer Umgebung zu den am leichtesten oxydierbaren Stoffen gehört. Diese früheren Ergebnisse sind in Tabelle 2

Tabelle 2

	Re ^{IV} %	Re ^{VII} %	Hydrolyse durch	Beobachter
Re ^V Cl ₅	62 57—66	38 42—34	{ kochende 10 % Na-Acetat- lösung 10 % Natronlauge }	{ G. LANGE GEILMANN, WRIGGE }
K ₂ Re ^{IV} Cl ₆	93—97	(7—3 a. d. D.)	{ Erwärmen mit Na-Acetat- lösung }	{ GEILMANN, HURD }
K ₂ Re ^{IV} Br ₆	95	5	{ kochende 0,5 % Na-Acetat- lösung }	{ G. LANGE }
K ₂ Re ^{IV} J ₆	92	8,5	{ kalte 0,5 % Na-Acetat- lösung und anschließendes Kochen }	{ G. LANGE }
	95	4	{ kochende 0,5 % Na-Acetat- lösung }	{ G. LANGE }
HReJ ₅ - Lösung	95 95 95	3 5 4	{ Schütteln mit kalter 0,5 % Na-Acetatlösung und Kochen d. wäßrigen Schicht }	{ G. LANGE }

unter verschiedenen Bedingungen der Hydrolyse bestätigt und durch Messungen am Kaliumrheniumhexabromid und an dem hier besonders interessierenden Kaliumrheniumhexajodid ergänzt. Die einige Prozente betragende Störung durch die als Nebenreaktion verlaufende Oxydation ließ sich auch beim Wechsel der Bedingungen der Hydrolyse nicht vermeiden. Aber das Entweder-Oder: vierwertiges Rhenium fällt zu über 90%; fünfwertiges Rhenium bis zu $\frac{2}{3}$, während der Rest in Lösung geht, gestattet eine eindeutige Beurteilung. Hiernach wurde die Hydrolyse der in der Ätherschicht gelösten Rhenium/Jod-Verbindung unter Luftausschluß und zunächst unter Eiskühlung durchgeführt; mit 0,5% Natriumacetatlösung entfärbte sich die Ätherschicht sofort, in der Grenzsicht und in der Natriumacetatlösung sammelte sich der Niederschlag; die Hydrolyse wurde durch Kochen vervollständigt; die Lösung war dabei gegen Methylrot ganz schwach sauer, weil die Acetatlösung durch die Ätherschicht mitsamt den noch anhaftenden Schwefelsäuretröpfchen überneutralisiert war. Man fand 95% des Rheniums als Dioxydhydrat (Auswägung als Nitronper-rhenat) und nur wenige Prozente in der Lösung. Hiernach ist das Rhenium in der ätherischen Schicht vierwertig, und damit

ist die Formulierung $\text{HRe}^{\text{IV}}\text{J}_5$ und die im § 1 aufgestellte Reaktionsgleichung sichergestellt.

§ 5. FR. W. WRIGGE und E. PRANGE haben die ätherische Lösung von Rheniumpentajodwasserstoffsäure einem wiederholten Ausschütteln mit 20%iger Schwefelsäure ohne Eiskühlung und ohne völlige Ausschaltung von Luft unterworfen und die wäßrigen Extrakte analysiert. Man fand daselbst jedesmal Rhenium und Jod, d. h. es trat eine Hydrolyse der komplexen Säure unter Bildung von Jodwasserstoff und Rheniumdioxydhydrat ein, sowie eine Oxydation des letzteren zu Perrhenat; dem genügte das gefundene Atomverhältnis. Die nach fünfmaligem Ausschütteln verbleibende ätherische Restlösung war weitgehend verarmt, aber sie enthielt, etwa wie vorher, $\text{Re}:\text{J}$ im Verhältnisse 1:5,2, d. h. in der Ätherschicht lag der Rest der Rheniumpentajodwasserstoffsäure noch unzersetzt vor; die Zersetzungsprodukte waren beide in die wäßrige Phase getreten. Die Versuche in Tabelle 1 zeigten, daß unsere Verhältniszahlen unabhängig von den in der ersten Spalte der Tabelle verzeichneten Einwaagen sind; die Versuchsreihe von FR. W. WRIGGE und E. PRANGE mit wiederholtem Ausschütteln zeigt, daß auch hier der Verhältniswert im wesentlichen ungeändert bleibt, daß er also sicherlich nicht als zufällig betrachtet werden kann. Schüttelt man eine ätherische Rheniumpentajodwasserstoffsäure wiederholt mit Schwefelsäure unter Luftausschluß (G. LANGE), so tritt zwar auch Hydrolyse ein, aber keine Oxydation. Es sammelt sich in diesem Falle der Jodwasserstoff in der wäßrigen Phase; aber man findet dort höchstens Spuren von Rhenium. Das durch Hydrolyse entstandene Dioxydhydrat bleibt in der Grenzschicht bzw. im Äther. Daß unter vergleichbaren Umständen kolloidales Dioxydhydrat sich in dieser Weise verteilt, bewies ein besonderer Versuch mit einem Rheniumdioxydsol, das durch Hydrolyse von K_2ReJ_6 hergestellt war.

§ 6. Versuche zur Gewinnung einer festen Rhenium/Jod-Verbindung. Durch Einwirkung von Chlor auf elementares Rhenium erhält man die beiden Chloride ReCl_3 und ReCl_5^1). Eine

¹⁾ W. GEILMANN, FR. W. WRIGGE u. W. BILTZ, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Physik. Kl. 1932, 16. Dezember; Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933), 244; W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 248; W. BILTZ, W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Ann. **511** (1934), 301; W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 144; FR. W. WRIGGE u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 372; W. KLEMM u. G. FRISCHMUTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **230** (1937), 209, 215; W. GEILMANN u. FR. W. WRIGGE, Z. anorg. u. allg. Chem. **231** (1937), 66.

nennenswerte Einwirkung von Brom auf Rheniummetall konnten wir nicht feststellen. Aber SCHÜTH und KLEMM¹⁾ gelangten zu Rheniumtribromid durch thermische Zersetzung von Silberrheniumbromid. Nach BRISCOE und Mitarbeitern beginnt Kaliumrheniumjodid sich im Stickstoffstrom bei 300° unter Abscheidung von metallischem Rhenium und Fortsublimieren von Jod zu zersetzen. Im Vakuum beginnt diese Zersetzung, wie wir uns überzeugten, bei 240° und das Sublimat ist rheniumfrei. Hiernach sind die Aussichten, eine Rhenium/Jod-Verbindung aus den Elementen oder durch thermische Zersetzung eines Komplexsalzes zu erhalten, sehr gering, und es wurde der Weg über organische Lösungsmittel eingeschlagen mit dem in den vorhergehenden Paragraphen geschilderten Ergebnis. Aber es ist bisher nicht gelungen, aus der Lösung der Rhenumpentajodwasserstoffsäure eine definierte Rhenium/Jod-Verbindung in fester Form abzuscheiden. Man kann die Zersetzung und Extraktion des K_2ReJ_6 statt in schwefelsaurer Lösung auch mit anderen Säuren, z. B. mit Jodwasserstoffsäure, vornehmen, wobei freilich das Teilungsverhältnis weniger günstig und ein mehrfaches Ausschütteln mit Äther nötig ist. Die Technik mit dem Ziele, aus den ätherischen Lösungen ein einheitliches Präparat zu gewinnen, wurde vielfach ausgestaltet; die ätherischen Schichten wurden mit entwässertem Kupfersulfat getrocknet, das Vertreiben des Äthers wurde im Vakuum vorgenommen und die meist feucht bzw. ölig erscheinenden Rückstände wurden im Vakuum weiterbehandelt. Man hatte den Eindruck, daß trotz dieser Vorsichtsmaßregeln weder die Hydrolyse noch Nebenreaktionen mit dem Äther unter Bildung organischer Verbindungen völlig ausgeschlossen bleiben. Weitere Versuchsreihen betrafen die Entmischung der ätherischen Schicht mit organischen Lösungsmitteln. Am besten bewährten sich aliphatische Kohlenwasserstoffe und Tetrachlorkohlenstoff. Mit Ligroin fällt aus der ätherischen Lösung der komplexen Säure ein zähes, dunkelrotes Öl, aus dem aber kein einheitlicher Stoff gewonnen werden konnte. Durch Glyzerin wird der ätherischen Lösung der färbende Stoff völlig entzogen; das Glyzerin selbst färbt sich dabei rein dunkelrot. Organische Basen reagieren mit der ätherischen Lösung; indessen waren derartige Fällungsreaktionen nicht eindeutig, weil auch Jodwasserstoffsäure allein Niederschläge gibt.

§ 7. Viele Stoffe werden in Lösung durch Solvation stabilisiert. Wir glauben, daß hier ein solcher Fall vorliegt. Die

¹⁾ W. SCHÜTH u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 193.

Anwesenheit des Äthers begünstigt die Beständigkeit der Rheniumjodwasserstoffsäure vielleicht dadurch, daß sich ein Ätherat bildet. Es wäre aber auch denkbar, daß daneben ein Hydrat der Komplexsäure vorliegt, das durch Trocknen mit Kupfersulfat nicht entwässert wird. Für die Fähigkeit der Rheniumjodwasserstoffsäure zur Bildung von Additionsverbindungen spricht das ebengenannte Verhalten gegen Glyzerin und die bereits von BRISCOE und Mitarbeitern beobachtete Löslichkeit von K_2ReJ_6 in Aceton. Sehr charakteristisch ist ein grundsätzlicher Unterschied der Rheniumpentajodwasserstoffsäure gegenüber den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen. Führt man die Ausschüttelversuche des § 3 mit K_2ReCl_6 oder K_2ReBr_6 durch, so bleibt der Äther völlig farblos bzw. rheniumfrei; beim Ausschütteln einer $ReCl_5$ -Lösung fand sich nur etwa $\frac{1}{10}$ des Rheniums beim Äther. Hiernach ist die Löslichkeit und damit wohl auch die Solvatbildung der Jodverbindung weitgehend spezifisch. Mit Chlor und Brom bildet das Rhenium einfache Verbindungen; mit Jod, wo bisher solche nicht faßbar waren, tritt mehr und mehr die Fähigkeit zur Bildung von Verbindungen höherer Ordnung in den Vordergrund.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Göttingen, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. September 1937.

Über die blauen Jodsorbate einiger Acetate, Benzoate und Hydroxyde, besonders des Kalium- und Rubidiumacetates¹⁾

VON ARTUR KUTZELNIGG UND WALTER WAGNER

Die Ursache der Blaufärbung bestimmter Verbindungen, z. B. der Stärke und des basischen Lanthanacetates, durch Jod ist noch immer ungeklärt.

Sowohl die Stärke als das basische Lanthanacetat sind in der Form, in der sie von Jod gebläut werden, typische Kolloide. Es war daher naheliegend, den kolloiden Zustand als die Ursache ihres besonderen Verhaltens anzusehen. Es hat sich aber bald gezeigt, daß eine solche Kolloidtheorie den Tatsachen nicht gerecht wird. Sie ist schon dadurch widerlegt, daß es eine Anzahl kristallisierter Verbindungen gibt, die durch Jod blau gefärbt werden. Hierher gehören die Cholsäure, das Narcein und das Cumarin. Man weiß heute, daß nicht eine bestimmte Zerteilungsform, sondern vielmehr ein ganz spezifischer Bau des Moleküls für das Zustandekommen der Blaufärbung Bedingung ist. SAMEC²⁾ und FREUDENBERG³⁾ haben das besonders für die Stärke betont; KRÜGER und TSCHIRCH⁴⁾ haben gezeigt, daß das Gleiche für das basische Lanthanacetat und -Propionat gilt. Sowohl der Ersatz des Lanthans durch ein anderes Element aus der Reihe der seltenen Erden als auch eine Substituierung der Essigsäure führen zum Verlust der Fähigkeit zur Blaufärbung. Stoffe, die so wenig voneinander verschieden sind wie die native Cellulose und die Hydratcellulose, unterscheiden sich wesentlich durch ihr Verhalten gegen Jod. Hier hat man es eigentlich nur mit 2 Modifikationen der gleichen Verbindung zu tun. Der Name Hydratcellulose ist ja irreführend und nur aus praktischen Gründen beibehalten worden. Unterschiede in der Zusammensetzung sind

¹⁾ Vorgetragen auf der 50. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Frankfurt, am 10. Juli 1937.

²⁾ M. SAMEC, E. PEHANI u. J. STOJKOVIĆ, Kolloidchem. Beih. **33** (1931), 103.

³⁾ K. FREUDENBERG, Chemiker-Ztg. **60** (1936), 853.

⁴⁾ D. KRÜGER u. E. TSCHIRCH, Ber. **62** (1929), 2777; **63** (1930), 826.

nicht vorhanden, sondern nur solche im Gitterbau. — Nur die Hydratcellulose, z. B. als merzerisierte Baumwolle oder Viskoseseide, färbt sich blau, nicht aber die native Cellulose.

MYLIUS¹⁾ hat gezeigt, daß Stärke und Hydratcellulose nur bei Gegenwart von Wasser und Jodion die Blaufärbung geben. In trockenem Joddampf wird Stärkepulver braun gefärbt. Braune Jodsorbate liefern auch zahlreiche andere Verbindungen, wie eine gemeinsam mit BEUTEL ausgeführte Untersuchung²⁾ gezeigt hatte. Man kann diese braune Farbe als die Durchsichtsfarbe dünner Jodschichten auffassen. Mit zunehmender Menge des aufgenommenen Joddampfes wächst auch die Schichtdicke des Sorbates, und damit verschiebt sich die Farbe nach Rotbraun. Manche Stoffe, z. B. lockeres Magnesiumoxyd oder Zinkoxyd, wie man es durch Zersetzung des basischen Carbonates erhält, nehmen soviel Jod auf, daß sie fast schwarz erscheinen. Diese genannten Färbungen sind weniger für den Stoff als für dessen besondere Zerteilungsform spezifisch und somit wesentlich verschieden von der Blaufärbung, die auf streng stoffspezifische Einflüsse zurückzuführen ist. Allerdings wird auch der Farbton der Jodstärke durch verschiedene Einflüsse nach Rot verschoben. Das würde dann aber nur bedeuten, daß der spezifische Einfluß dieser Verbindung durch die betreffenden Einwirkungen geschwächt wird.

Die Beschäftigung mit der Farbe der Jodsorbate führte uns dazu, eine alte Angabe nachzuprüfen, die besagt, daß Kaliumacetat durch Jod blau gefärbt wird. Wir fanden sie in GMELIN's Handbuch, konnten aber nicht feststellen, von wem sie stammt. Als älteste Quelle können wir nur das ausführliche Lehrbuch der organischen Chemie von H. KOLBE im Lehrbuch der Chemie von GRAHAM OTTO aus dem Jahre 1854 anführen.

Das Kaliumacetat färbt sich in der Tat beim Verreiben mit Jod indigblau, wie sich leicht feststellen läßt. Wir stellten uns nun die Aufgabe, die Bedingungen, unter welchen eine solche Färbung eintritt, näher festzulegen und zu untersuchen, ob auch andere, ähnlich gebaute Salze befähigt sind, blaue Jodsorbate zu bilden.

Zunächst haben wir festgestellt, daß sich das Kaliumacetat auch insofern der Stärke ähnlich verhält, als die Blaufärbung nur bei Gegenwart von Wasser eintritt. Da das Kaliumacetat hygroskopisch und in Wasser leicht löslich ist und die Acetatlösung mit

¹⁾ F. MYLIUS, Ber. 28 (1895), 385.

²⁾ E. BEUTEL u. A. KUTZELNIGG, Monatsh. 63 (1933), 309.

Jod reagiert¹⁾, ist verständlich, daß für den Wassergehalt ein Optimum besteht, das bei sehr niedrigen Werten liegt. Wenn man Kaliumacetat im Vakuum über Phosphorpentoxyd scharf trocknet und dann festes Jod in den Exsikkator bringt, so färbt sich das Salz braun. Öffnet man jetzt den Hahn des Exsikkators, so beobachtet man in dem Maße, als Luft einströmt, einen Umschlag der Farbe über Grün nach Blau. Wird ein Chlorcalciumrohr vorgeschaltet, so bleibt der Farbumschlag aus. Dieser wurde also durch die mit der einströmenden Luft mitgeführte Feuchtigkeit verursacht. Eine stöchiometrische Beziehung zwischen dem Jodgehalt des Sorbates, der etwa 0,3 mg pro Gramm Kaliumacetat betrug, und dem aufgenommenen Wasser wurde nicht festgestellt.

Hier soll gleich erwähnt werden, daß auch das Strontiumhydroxyd nur im wasserhaltigen Zustand von Joddampf violett gefärbt wird. Wird das Hydroxydoktahydrat in der Trockenpistole bei 100° entwässert, so erhält man wieder die Braunfärbung.

Um zu untersuchen, wie weit das Verhalten des Kaliumacetates spezifisch ist, haben wir: 1. seine sauren Salze hergestellt; 2. das Kalium durch andere Metalle ersetzt; 3. die Essigsäure durch andere Fettsäuren ersetzt und 4. das Kaliumacetat am Acetatrest substituiert.

Zwei saure Acetate sind bekannt, eines mit einem und eines mit zwei Molekülen Essigsäure. Nur das Salz mit einem Molekül Essigsäure färbt sich unter denselben Bedingungen wie das normale blau.

Rubidiumacetat färbt sich in trockener Jodatmosphäre allmählich stark rotbraun. Beim Verreiben mit Jod nimmt es aber blaue Farbe an. Da das Salz sehr hygroskopisch ist, ist es zweckmäßig, das Verreiben in einem getrockneten Gasstrom vorzunehmen.

Mit Caesiumacetat konnte eine Blaufärbung nicht erhalten werden, ebensowenig mit Ammoniumacetat und Natriumacetat, das sich aber immerhin nicht gelbbraun, sondern ziemlich kennzeichnend rosabraun färbt.

Da über das Verhalten des normalen Lanthanacetates und Propionates keine Angaben vorlagen, haben wir diese Salze hergestellt. Eine Blaufärbung konnten wir nicht feststellen.

Die dritte Versuchsreihe, die mit Kalium- und Rubidiumsalzen anderer Fettsäuren ausgeführt wurde, hatte ein durchaus negatives

¹⁾ E. ABEL, NERNST-Festschrift, Halle a. S., 1912, S. 1.

Ergebnis. Untersucht wurden: Kaliumformiat, Kaliumpropionat, Kaliumpalmitat und Rubidiumpropionat.

Da KRÜGER und TSCHIRCH¹⁾ mit Benzoaten der seltenen Erden Blaufärbung erhielten, wurde auch das Kaliumbenzoat herangezogen: gleichfalls mit negativem Ergebnis.

Es blieb nun noch zu untersuchen, wie sich eine Substituierung der Essigsäure auf das Verhalten der Kaliumsalze gegen Jod auswirkt. Untersucht wurden das monochlor- und das trichloressigsäure Kalium als Beispiele einer an der Methylgruppe, und das thioessigsäure Kalium als Beispiel einer an der Carboxylgruppe veränderten Essigsäure; Blaufärbung trat auch hier nicht auf.

Es ergibt sich somit, daß die Blaufärbung mit Jod eine weitgehend spezifische Eigenschaft des Kaliumacetates ist, die, was verwandte Verbindungen betrifft, nur noch beim sauren Kaliumacetat und beim Rubidiumacetat angetroffen wird.

Sämtlichen durch Jod blau färbbaren Verbindungen, so verschieden sie auch sein mögen, ist gemeinsam, daß sie Sauerstoff enthalten. Das Kaliumacetat besitzt zwei verschieden gebundene Sauerstoffatome. Ob beide zusammenwirkend oder nur der Carboxyl- oder der Hydroxylsauerstoff die Sorbatfarbe bedingen, läßt sich leider nicht entscheiden.

Eine Betrachtung der Ionenradien der Metalle, als solche sind hier die wirklichen Radien nach GRIMM und WOLFF²⁾ zu verstehen, zeigt, daß die drei Metalle Kalium, Rubidium und Lanthan sich in dem Intervall zwischen 0,78 und 1,00 Å befinden, in dem sonst nur noch Strontium, Zirkon, Yttrium, Cer und die übrigen seltenen Erden stehen.

Na	Ca	Zr	K	Sr	Rb	La	Ba	Cs
0,52	0,71	0,78	0,79	0,86	0,91	1,00	1,06	1,06

Nun wird das Strontium zwar nicht als Acetat, wohl aber, wie schon erwähnt, als Hydroxydoktahydrat durch Joddampf violett gefärbt, wie seinerzeit gefunden wurde³⁾, das Zirkon wird nach WEDEKIND und RHEINOLDT⁴⁾ unter gewissen Bedingungen gleichfalls als Hydroxyd von Jod violett gefärbt und schließlich werden, wie eben-

¹⁾ D. KRÜGER u. E. TSCHIRCH, l. c., S. 826.

²⁾ H. GRIMM u. H. WOLFF, Z. phys. Chem. **119** (1926), 254.

³⁾ E. BEUTEL u. A. KUTZELNIGG, Monatsh. **63** (1933), 318.

⁴⁾ E. WEDEKIND u. H. RHEINOLDT, Ber. **47** (1914), 2142.

falls bereits erwähnt, nach KRÜGER und TSCHIRCH¹⁾ einige Benzoate seltener Erden durch Jod gebläut. Blaue Jodsorbate anderer Metallverbindungen sind nicht bekannt. Insbesondere verhält sich weder das Calcium- noch das Bariumhydroxyd wie die Strontiumverbindung.

Es scheint daher, daß neben einem bestimmten chemischen Bau des Anions, neben dem Sauerstoffgehalt und der Gegenwart von Wasser für das Zustandekommen blauer Jodsorbate von Metallverbindungen auch noch eine bestimmte Größe des Metallions wesentlich ist.

¹⁾ D. KRÜGER u. E. TSCHIRCH, l. c., S. 826.

Wien, *Technologisches Institut der Hochschule für Welthandel.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1937.

Über die Löslichkeit des Silberpermanganates in Wasser und in wäßrigen Lösungen von Silbernitrat bzw. Silberperchlorat

Von FR. HEIN und W. DANIEL

Mit einer Abbildung im Text

Die Beschäftigung mit dem Silberpermanganat veranlaßte uns auch seine Löslichkeitsverhältnisse etwas näher zu untersuchen. Angaben über die Löslichkeit liegen, soweit wir feststellen konnten, überhaupt noch nicht vor und dann war es vor allem der Einfluß anderer Silbersalze, dessen Kenntnis uns wegen der eigentümlichen Reaktionsfähigkeit der gemischten Lösungen wünschenswert erschien.

Zur Durchführung der Versuche gingen wir von frisch bereitetem Silberpermanganat aus, stellten bei $20,0 \pm 0,1^\circ$ gesättigte Lösungen in bidestilliertem Wasser her und versetzten dann je 10 cm^3 in Gegenwart von festem AgMnO_4 als Bodenkörper mit steigenden Mengen Silbernitrat (Kahlbaum pro analysi) bzw. Silberperchlorat¹⁾.

Die einzelnen Mischungen wurden in passenden Schliff-Fläschchen bzw. zugeschmolzenen Reagenzgläsern im Thermostat so lange geschwenkt, bis Titerkonstanz eingetreten war. Dieser Zustand war nach 10 Stunden erreicht. Die Proben wurden nach dem Absitzen durch trockene Glasfritten filtriert und darauf mit Oxalsäure der MnO_4 -Gehalt und mit Ammonrhodanid die Ag-Konzentration ermittelt. Die Daten sind in den nachfolgenden Übersichten zusammengestellt; sie beziehen sich auf je 10 cm^3 der Lösungen (vgl. Tabelle 1 und 2).

Zum Vergleich sei eingefügt, daß eine gesättigte AgMnO_4 -Lösung in reinem Wasser (ohne Zusatz) bei $20,0^\circ$ $0,04066$ molar ist. Dieser Endzustand wird übrigens nur bei Einhaltung der angegebenen Sättigungsbedingungen erreicht. Scheinbar gesättigte Lösungen von etwa 25% geringerem Gehalt entstehen vor allem bei kürzerer Lösungszeit (1—2 Stunden).

Vergleichende Betrachtung ergibt, daß die Löslichkeit des AgMnO_4 zuerst (bei kleineren Zusätzen) wie zu erwarten, von beiden Salzen

¹⁾ Vgl. Z. anorg. u. allg. Chem. **233** (1937), 172.

Tabelle 1
Löslichkeit von AgMnO_4 in H_2O bei 20° in Gegenwart von AgNO_3

cm^3 n/10-Oxalsäure	cm^3 n/10- NH_4SCN	AgMnO_4 in Mol $\times 10^4$	AgNO_3 in Mol $\times 10^4$	Kolorimetrisches Schicht- verhältnis ¹⁾
13,40	8,60	268	0592	
8,62	13,42	172	1170	5,6 : 5
7,14	19,10	143	1767	5,6 : 5
6,90	19,20	138	1782	
6,22	24,72	124	2348	
6,20	24,88	124	2364	
5,44	30,00	109	2891	
4,98	36,16	100	3516	5,9 : 5
4,74	47,08	95	4613	6,0 : 5
4,60	58,40	92	5748	6,5 : 5
4,38	70,32	88	6944	6,7 : 5
4,16	81,72	83	8089	7,0 : 5
4,20	116,00	84	11516	7,2 : 5
4,56	170,00	91	16909	8,1 : 5
5,66	220,80	113	21967	9,0 : 5
6,62	270,20	132	26888	10,3 : 5
7,52	318,00	150	31650	11,1 : 5
8,82	364,00	176	36224	14,0 : 5
17,20	609,60	344	60616	3,2 : 1
26,90	842,00	538	83662	6,0 : 1
30,50	900,00	610	89390	> 12,0 : 1
31,35	910,00	627	90373	> 12,0 : 1

Tabelle 2
Löslichkeit von AgMnO_4 in H_2O bei 20° in Gegenwart von AgClO_4

cm^3 n/10-Oxalsäure	cm^3 n/10- NH_4SCN	AgMnO_4 in Mol $\times 10^4$	AgClO_4 in Mol $\times 10^4$	Kolorimetrisches Schichtverhältnis
3,40	57,20	68	0565	7,4 : 5
2,44	620,00	49	6196	20,6 : 5
2,25	760,00	45	7595	22,5 : 5
2,16	1010,00	43	10096	25,3 : 5
1,80	1120,00	36	11196 ²⁾	29,7 : 5

herabgesetzt wird, die löslichkeitsvermindernde Wirkung des AgClO_4 erscheint dabei entschieden stärker. Sehr merkwürdig ist nun, daß bei höheren Konzentrationen des AgNO_3 die Löslichkeit des AgMnO_4 wieder zunimmt und schließlich sogar erheblich größer als in reinem Wasser wird. Sehr gut lassen sich diese Verhältnisse an der graphischen Darstellung übersehen (Abb. 1).

Es lag nahe, angesichts der bekannten Fähigkeit des AgNO_3 , mit Ag-Salzen polarisierbarer Anionen Komplexe einzugehen, die

¹⁾ Verglichen wurde mit einer jeweils gleich konzentrierten AgMnO_4 -Lösung in reinem Wasser, die in die Vergleichsküvette mit 5 mm bzw. 1 mm Dicke eingefüllt wurde.

²⁾ Die letzte Lösung war auch an AgClO_4 gesättigt.

eigenartige Löslichkeitsbeeinflussung auf gleiche Ursachen zurückzuführen¹⁾. Nur in Lösungen sehr geringer AgNO_3 -Konzentration waren dann einigermaßen normale Verhältnisse zu erwarten. In der Tat ließ sich für die Anfangslösungen die verminderte Löslichkeit unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Dissoziationsgleichgewicht $\text{Ag}^+ + \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{AgMnO}_4_{\text{gel.}} \rightleftharpoons \text{AgMnO}_4_{\text{fest}}$ befriedigend gemäß der Beziehung $l_{\text{ber.}} = L/[\text{Ag}^+]$ berechnen.

Das Löslichkeitsprodukt $L = [\text{Ag}^+][\text{MnO}_4^-] = k \cdot [\text{AgMnO}_4]$ (1) ergibt sich bei Annahme praktisch totaler Dissoziation aus der Löslichkeit des AgMnO_4 in reinem Wasser zu $(0,04066)^2 = 1,656 \cdot 10^{-3}$. Für $[\text{Ag}^+]$ wurde eingesetzt die Summe der Ag-Ionen-Konzentrationen

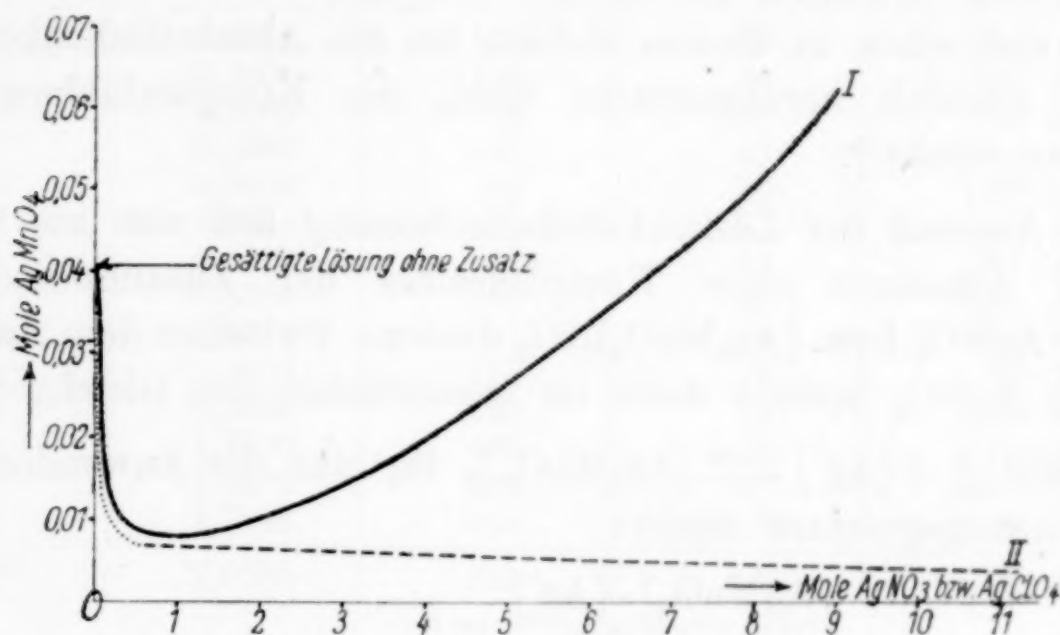


Abb. 1. Löslichkeit des AgMnO_4
in Gegenwart von I: AgNO_3 ; II: AgClO_4 bei 20°C

aus dem AgNO_3 und dem AgMnO_4 . Dabei wurde die letztere unter der gleichen Annahme wie oben gleich der Gesamtkonzentration an AgMnO_4 ($l_{\text{exp.}}$) gesetzt, während die Ag-Ionen aus dem AgNO_3 mittels der auf 20° umgerechneten Werte von KOHLRAUSCH graphisch inter- bzw. zu einem kleineren Teil auch extrapoliert wurden²⁾. Nicht berücksichtigt wurde hierbei der Einfluß des AgMnO_4 auf die AgNO_3 -Dissoziation, der angesichts der relativ kleinen AgMnO_4 -Konzentration auch gering sein dürfte. Die Werte sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

¹⁾ Vgl. z. B. HELLWIG, Z. anorg. Chem. **25** (1900), 166 u. E. HAYEK, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1936), 382.

²⁾ Hierbei wurde der von KOHLRAUSCH angegebene Temperaturkoeffizient $\frac{1}{x_{18}} \left(\frac{dx}{dt} \right)_{22} = 0,02096 \sim 0,021$ benutzt. Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl. S. 1071.

Tabelle 3
Berechnete Löslichkeit des AgMnO_4 in Gegenwart von AgNO_3

$\text{Ag}^+ \text{NO}_3 + \text{Ag}^+ \text{MnO}_4$	$l_{\text{exp.}}$	$l_{\text{ber.}}$	Δ
0,0668	0,0268	0,0248	+ 0,0020
0,0972	0,0172	0,0170	+ 0,0002
0,1443	0,0143	0,0115	+ 0,0028
0,1854	0,0124	0,0089	+ 0,0035
0,2259	0,0109	0,0073	+ 0,0036

Tabelle 3 läßt aber auch erkennen, daß bereits bei einigermaßen größeren AgNO_3 -Konzentrationen die relative Löslichkeitsverminderung merklich hinter der berechneten zurückbleibt, ein Zeichen, daß schon in diesem Gebiet, wo die Absolutlöslichkeit des AgMnO_4 deutlich herabgedrückt wird, die Komplexbildung sich bemerkbar macht¹⁾.

Das Ausmaß der Löslichkeitsbeeinflussung ließ sich am besten mit der Annahme eines Komplexsalzes der Zusammensetzung $\text{AgMnO}_4 \cdot \text{AgNO}_3$ bzw. $[\text{Ag}_2\text{MnO}_4]\text{NO}_3$ deuten. Zwischen dem AgMnO_4 und dem AgNO_3 besteht dann im wesentlichen das Gleichgewicht:

$[\text{AgMnO}_4] + [\text{Ag}^+] \rightleftharpoons [\text{Ag}_2\text{MnO}_4]$, für das die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergibt:

$$\frac{[\text{AgMnO}_4] \cdot [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}_2\text{MnO}_4]} = k' \quad (2)$$

Kombination von (1) und (2) führt unter Eliminierung von $[\text{AgMnO}_4]$ zu der Beziehung

$$\frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Ag}_2\text{MnO}_4]} = k \cdot k' = K$$

Hierin kann nun $[\text{MnO}_4^-]$ aus dem Löslichkeitsprodukt L und der Gesamt- Ag^+ -Konzentration $[\text{Ag}^+]$ wie oben berechnet werden ($l_{\text{ber.}}$), während $[\text{Ag}_2\text{MnO}_4]$ gleich der Differenz $\Delta = l_{\text{exp.}} - l_{\text{ber.}}$ wird, wenn man nicht nur den Gehalt an undissoziiertem $[\text{AgMnO}_4]$ vernachlässigt, sondern auch die Konzentration des undissoziierten Komplexes $[\text{Ag}_2\text{MnO}_4]\text{NO}_3$ sehr klein annimmt, was sicherlich nicht unberechtigt sein dürfte.

Die nachstehende Tabelle 4 der auf diesem Wege berechneten K -Werte zeigt bis auf den 2. Wert eine befriedigende Konstanz, zumal

¹⁾ Dieser Umstand bedingt mit den Unterschied zu den AgClO_4 -Lösungen.

bei vorzugsweiser Beschränkung auf die Daten, denen die interpolierten $[\text{Ag}^+]$ -Konzentrationen zugrunde liegen¹⁾.

Tabelle 4

$$K = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{MnO}_4^-]}{[\text{Ag}_2\text{MnO}_4]} = \frac{[\text{Ag}^+]^2 \cdot l_{\text{ber.}}}{l_{\text{exp.}} - l_{\text{ber.}}}$$

$[\text{AgNO}_3] \cdot \alpha$	$[\text{Ag}^+]$	$\times 10^4 l_{\text{exp.}}$	$\times 10^4 l_{\text{ber.}}$	K
0,040 ²⁾	0,0668	268	248	$0,55 \cdot 10^{-1}$
0,080 ²⁾	0,0972	172	170	$0,81 \cdot 10^{-1}$
0,129 ²⁾	0,1428	138	116	$1,07 \cdot 10^{-1}$
0,130 ²⁾	0,1443	143	115	$0,86 \cdot 10^{-1}$
0,170 ²⁾	0,1824	124	91	$0,92 \cdot 10^{-1}$
0,173 ²⁾	0,1854	124	89	$0,88 \cdot 10^{-1}$
0,215	0,2259	109	73	$1,04 \cdot 10^{-1}$
0,250	0,2600	100	64	$1,20 \cdot 10^{-1}$
0,317	0,3265	95	51	$1,23 \cdot 10^{-1}$
0,347	0,3557	87	47	$1,44 \cdot 10^{-1}$
0,376	0,3852	92	43	$1,30 \cdot 10^{-1}$
0,445	0,4538	88	37	$1,48 \cdot 10^{-1}$
0,505	0,5133	83	32	$1,67 \cdot 10^{-1}$
0,668	0,6760	80	25	$2,00 \cdot 10^{-1}$
0,890	0,8991	91	18	$2,04 \cdot 10^{-1}$
1,050	1,0613	113	16	$1,80 \cdot 10^{-1}$
1,173	1,1862	132	14	$1,66 \cdot 10^{-1}$
1,285	1,3000	150	13	$1,56 \cdot 10^{-1}$
1,380	1,3976	176	12	$1,41 \cdot 10^{-1}$
1,750	1,7844	344	9	$0,89 \cdot 10^{-1}$
1,970 ²⁾	2,0238	538	8	$0,63 \cdot 10^{-1}$

Bei der Berechnung der Gesamt- Ag^+ -Konzentration durch Summation der Ag -Ionen aus dem AgNO_3 und dem AgMnO_4 wurde wie schon betont, insofern mit einer Näherung gearbeitet, als an Stelle der Ag -Ionen aus dem AgMnO_4 die totale Konzentration des gelösten Permanganates eingesetzt wurde. Die Werte sind also etwas zu groß, da hierin zugleich der Komplexanteil enthalten ist. Doch ist dieser Betrag anfangs sehr klein und späterhin wird die Permanganat-Konzentration im Vergleich zu der des Nitrates so gering, daß die Abweichungen auch dann keine Rolle spielen.

Es ist vielleicht nicht ganz überflüssig, zu betonen, daß mit der vorzugsweisen Annahme eines Komplexes $[\text{Ag}_2\text{MnO}_4]\text{NO}_3$ im Gleichgewicht mit den Komponenten nur die wesentlichen Züge des Lösungs-

¹⁾ Die Auswertung nach der von HELLWIG l. c. benutzten Formel

$$K = \frac{l_{\text{exp.}}}{[\text{AgNO}_3]^2 (l - \alpha)}$$

ergab völlig unbrauchbare Werte.

²⁾ Diese Werte wurden extrapoliert.

bildes wiedergegeben werden. Nach den vorliegenden Beispielen ist es nicht ausgeschlossen, daß bei hohen AgNO_3 -Konzentrationen auch noch die Kombination $\text{AgMnO}_4 \cdot 2\text{AgNO}_3$ auftritt, wenn auch der stetige Verlauf der Löslichkeitskurve eine nennenswerte Bildung desselben nicht vermuten läßt.

Angesichts der wohl ziemlich zweifelsfreien Komplexbildungstendenz des AgMnO_4 in den AgNO_3 -Lösungen ist es erstaunlich, daß bei Anwesenheit des AgClO_4 anscheinend so gar keine Neigungen entsprechender Art sich äußern. In Ermangelung geeigneter Daten konnte auch nicht nachgeprüft werden, ob die Löslichkeitsdepression in normaler Weise der jeweiligen Ag-Ionenkonzentration zugeordnet ist.

Sehr auffallend ist bei alledem, daß sowohl mit AgNO_3 wie auch mit AgClO_4 eine deutliche Farbveränderung auftritt. In beiden Fällen werden die Lösungen entschieden bläustichiger und gleichzeitig viel dunkelfarbiger. Das Ausmaß dieser Absorptionsverstärkung ist aus den letzten Kolumnen der Tabelle 1 und 2 erkennbar¹⁾. Es ist in den hochkonzentrierten Lösungen überraschend groß, merkwürdigerweise auch bei Gegenwart des AgClO_4 . Danach kann die Komplexbildung an dieser Farbänderung nur untergeordnet beteiligt sein; sie wird im Gegenteil eher farbschwächend wirken, wie das auch von den $\text{AgJ} \cdot \text{AgNO}_3$ -Komplexen bekannt ist. Die Ursache der Farbverstärkung ist dagegen nach unseren früheren Untersuchungen in einer merklichen Steigerung des Konzentrationsanteils des undissoziierten AgMnO_4 zu suchen.

¹⁾ Die Messung erfolgte teils in einem der üblichen Dubosqukolorimeter, teils im Zeiss'schen Stuphometer.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1937.

Die Anordnung der Valenzen im koordinativ 4-wertigen Palladium und Platin

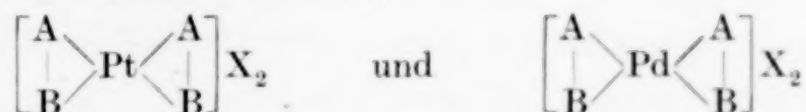
Anhang: Die Kristallstruktur des Kaliumpalladochlorids

VON WALTER THEILACKER

Mit 12 Abbildungen im Text

Bei Verbindungen des koordinativ 4-wertigen Platins vom Typ $[\text{PtAAXX}]$ und $[\text{PtAABB}]\text{X}_2$ ¹⁾ sind in einer ganzen Anzahl von Fällen inaktive Isomere beobachtet²⁾, dasselbe ist bei analogen Verbindungen des Palladiums der Fall³⁾. Um diese Isomerie zu deuten, nahm A. WERNER⁴⁾ an, daß die Valenzen des koordinativ 4-wertigen Platins in einer Ebene um das Zentralatom angeordnet sind, die Isomerie also eine cis,trans-Isomerie darstellt.

Andererseits ist es aber H. REIHLEN und W. HÜHN⁵⁾ in neuerer Zeit gelungen, spiranartige Verbindungen des koordinativ 4-wertigen Platins und Palladiums vom Typ



in optische Antipoden zu zerlegen. Das würde an sich für eine tetraedrische Lagerung der 4 Liganden um das Zentralatom sprechen. Da es sich aber bei den inaktiven Isomeren zweifellos um Stereoisomerie und nicht um Polymerie handelt⁶⁾ und die Spirane obigen Typs ebenfalls in cis,trans-Isomeren auftreten können⁷⁾, ist eine regulär tetraedrische Anordnung unmöglich. Dafür spricht

¹⁾ A und B sind Amine oder andere Neutralteile, X Säurereste.

²⁾ Z. B. K. FREUDENBERG, Stereochemie, Leipzig u. Wien 1933, S. 1229 ff.

³⁾ A. A. GRÜNBERG u. W. M. SCHULMAN, Chem. Zbl. 1935, I, 870.

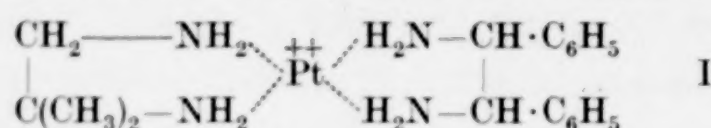
⁴⁾ A. WERNER, Z. anorg. Chem. 3 (1893), 267; Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 338.

⁵⁾ H. REIHLEN u. W. HÜHN, Lieb. Ann. 489 (1931), 42; 499 (1932), 144.

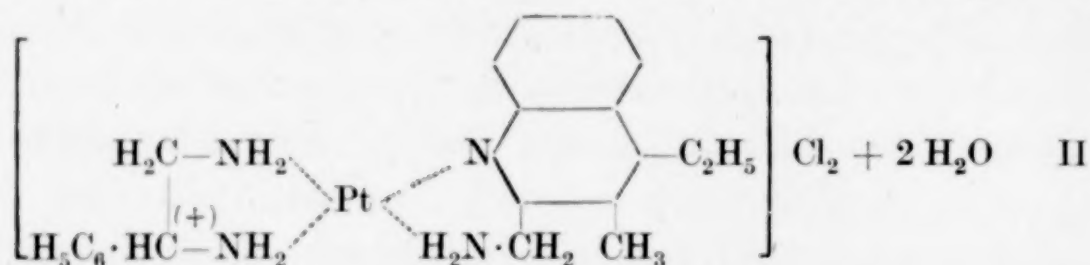
⁶⁾ A. A. GRÜNBERG, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926), 299; 164 (1927), 207; Helv. 14 (1931), 455.

⁷⁾ cis,trans-isomere Formen des Bis-isobutylendiammin-platin-2-chlorids, H. D. K. DREW u. F. S. H. HEAD, Nature 132 (1933), 210.

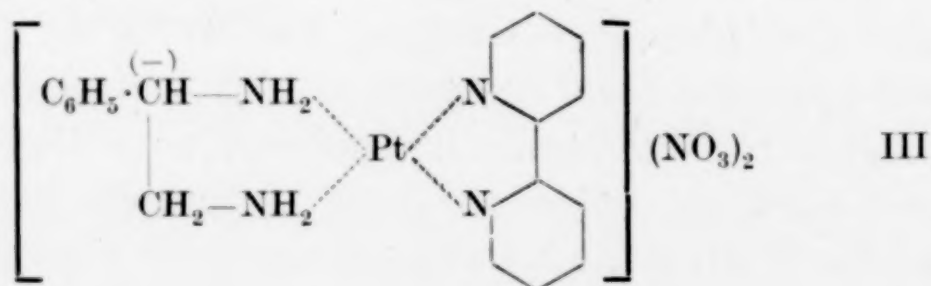
auch, daß es W. H. MILLS und TH. H. H. QUIBELL¹⁾ gelungen ist, das meso-Stilbendiammino-isobutylendiammino-platin-2-ion (I)



in optische Antipoden zu zerlegen, was nur möglich ist, wenn keine regulär tetraedrische Anordnung vorliegt. Bemerkenswert ist, daß die Salze dieses Ions sich viel schwieriger racemisieren als die der REIHLEN'schen Spirane. Einen Beweis dafür, daß die 4 Liganden um das Platin-2-atom weder plansymmetrisch, noch regulär tetraedrisch angeordnet sein können, hat H. REIHLEN erbracht. Das (+)-Phenyläthylendiammin-2-amminomethyl-3-methyl-4-äthyl-chinolin-platin-2-chlorid (II)²⁾ wird in 2 cis, trans-isomeren Formen



erhalten, von denen jede sich über die Bromcamphersulfonate wieder in 2 Isomere spalten läßt. Die zweite Isomerie läßt sich nur so deuten, daß das Platinatom Asymmetriezentrum geworden ist. In Übereinstimmung damit gelingt es auch, das (–)-Phenyläthylendiammin- α,α' -dipyridyl-platin-2-nitrat³⁾ (III) in 2 Isomere zu zerlegen, was nur eintreten kann, wenn die Anordnung um das Platinatom nicht regulär tetraedrisch ist.



Zur Deutung dieser experimentellen Befunde sind folgende Annahmen gemacht worden⁴⁾:

1. Verzerktes Tetraeder, in dem die Kanten nicht mehr paarweise aufeinander senkrecht stehen.

¹⁾ W. H. MILLS u. TH. H. H. QUIBELL, Journ. chem. Soc. London 1935, 839.

²⁾ H. REIHLEN u. W. HÜHN, Lieb. Ann. 519 (1935), 83.

³⁾ H. REIHLEN, G. SEIPEL u. E. WEINBRENNER, Lieb. Ann. 520 (1935), 256.

⁴⁾ Vgl. die Zusammenstellung bei H. REIHLEN u. W. HÜHN, Lieb. Ann. 519 (1935), 88.

2. Pyramide. Das Pt- bzw. Pd-Atom liegt in der Spitze, die 4 Liganden an den Basisecken einer 4-seitigen Pyramide.

3. Verschieden lange Valenzen, d. h. Bindung der Liganden in 2 verschiedenen Elektronenniveaus des Zentralatoms; diese Anordnung läßt aber schon bei einfachen Verbindungen mehr Isomere erwarten, als tatsächlich bekannt sind.

4. Nichtebene Fünfringe bei den obengenannten Spiranen¹⁾; in diesem Fall erhält man auch dann asymmetrische Molekülmodelle, wenn die 4 N-Atome mit dem Pt- bzw. Pd-Atom in einer Ebene liegen.

Die röntgenographische Untersuchung von Verbindungen des koordinativ 4-wertigen Platins und Palladiums ergibt, daß die 4 Liganden in einem Quadrat angeordnet sind, in dessen Mittelpunkt das Zentralatom sitzt. Besonders eingehend sind K_2PtCl_4 , K_2PdCl_4 und $(NH_4)_2PdCl_4$ ²⁾, sowie $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + H_2O$ ³⁾ untersucht⁴⁾. Das Ergebnis bildet einen gewissen Widerspruch zu den Resultaten der stereochemischen Forschung und es sind deshalb Zweifel laut geworden, ob die röntgenographischen Untersuchungen richtig sind und nicht doch tetraedrische Anordnung möglich ist, zumal da das Zentralatom — speziell bei den Pt-Verbindungen — infolge seiner hohen Ordnungszahl einen im Verhältnis zu den Liganden sehr großen Beitrag zu den Röntgenintensitäten liefert⁵⁾. Dieser Einwand ist um so mehr berechtigt, als bei obigen Untersuchungen Kristallklassen, in denen eine tetraedrische Anordnung möglich ist, nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnten. So sind im Falle der Tetrachlorverbindungen außer der von R. G. DICKINSON angenommenen Kristallklasse D_{4h} auch noch die Klassen D_4 , C_{4v} und D_{2d} möglich, bei C_{4v} ist pyramidale, bei D_{2d} tetraedrische Lagerung möglich⁶⁾. Analog sind bei Platintetramminchlorid außer D_{4h} noch C_{4v} und D_{2d} möglich. Nach B. N. DICKINSON schließt zwar das Fehlen eines pyroelektrischen Effektes die beiden letzteren Kristallklassen aus, dies gilt jedoch nur für C_{4v} , da die von DICKINSON

¹⁾ F. ROSENBLATT u. A. SCHLEEDE, Lieb. Ann. **505** (1933), 54f.

²⁾ R. G. DICKINSON, Journ. Am. chem. Soc. **44** (1922), 2404.

³⁾ B. N. DICKINSON, Z. Kristallogr. **88** (1934), 281.

⁴⁾ Weitere Untersuchungen von E. G. COX (Journ. chem. Soc. London, 1933, 1089; 1935, 459) scheinen nicht genügend gesichert zu sein.

⁵⁾ H. REIHLEN u. W. HÜHN, Lieb. Ann. **519** (1935), 81.

⁶⁾ Vgl. dazu auch K. HERRMANN bei A. ROSENHEIM u. L. GERB, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 299, Anm. 1.

angewandte MARTIN'sche Methode¹⁾ positive Resultate lediglich dann liefert, wenn nicht mehr als eine polare Achse vorhanden ist; die Kristallklasse D_{2d} mit tetraedrischer Anordnung ist also auch hier noch möglich.

Um diese Zweifel zu beheben, mußte an Hand eines Beispiels die Möglichkeit einer tetraedrischen Anordnung eingehend untersucht werden. Wir haben dazu das Kalumpalladochlorid ausgewählt, da es eine einfache Struktur besitzt und das Palladium eine kleinere Ordnungszahl als das Platin hat, der Beitrag der Chloratome zu den Intensitäten also nicht zu klein wird.

Die röntgenographische Untersuchung des Kalumpalladochlorids, die im Anhang beschrieben ist, ergibt eine Bestätigung der Ergebnisse von R. G. DICKINSON. Die 4 Cl-Atome sind in einem Quadrat angeordnet, in dessen Mitte das Pd-Atom sitzt und das Gleiche gilt sinngemäß für das Kaliumplatochlorid, das analoge Struktur besitzt. Damit stimmt auch das optische Verhalten dieser Salze überein, sowohl K_2PdCl_4 wie K_2PtCl_4 besitzen starke negative Doppelbrechung, wie man sie nur bei Kristallen kennt, die ebene Komplexionen in paralleler Anordnung enthalten²⁾. Selbst wenn wir v zu 0,05³⁾ annehmen wollten, wäre das so erhaltene Tetraeder außerordentlich flach (Höhe 0,4 Å, lange Kante 4,6 Å) und sehr stark der ebenen Anordnung genähert.

Wie stimmen nun diese Resultate mit den eingangs erwähnten Ansichten über die Anordnung der Valenzen im koordinativ 4-wertigen Palladium und Platin überein? Wenn wir die plausible Annahme machen, daß bei der Bindung anderer Atome keine andersartige Konfiguration eintritt, so ergibt sich folgendes: Das verzerrte Tetraeder ist in ganz flacher Form noch möglich, aber äußerst unwahrscheinlich, die Pyramide ist infolge Fehlens einer polaren Hauptachse im K_2PtCl_4 ⁴⁾ ebenfalls nicht möglich. Würden wir verschieden lange Valenzen annehmen, so wäre das gleichbedeutend mit verschiedenen Pt-Cl-Abständen, das $PtCl_4^{--}$ -Ion müßte dann kein Quadrat, sondern einen Rhombus oder ein Trapez bilden. Eine derartige Anordnung ist aber im tetragonalen System nicht möglich, man müßte

¹⁾ A. J. P. MARTIN, Mineral. Magazine **22** (1931), 519.

²⁾ D. P. MELLOR u. F. M. QUODLING, Journ. Proc. Roy. Soc. New-South Wales **69** (1935), 167; **70** (1936), 205.

³⁾ Vgl. S. 178.

⁴⁾ Vgl. S. 170.

dann erwarten, daß K_2PtCl_4 und K_2PdCl_4 niedriger symmetrisch kristallisieren. Bleibt also nur noch die Annahme, daß die Fünfringe in den untersuchten Spiranen mit einem Metallatom als Zentralatom nicht eben sind.

Um die letztere Annahme zu untersuchen, sind wir nun so vorgegangen, daß wir Kugelmodelle konstruiert haben, wobei die Größe der einzelnen Kugeln den Bindungsradien entspricht¹⁾. Die dazu notwendigen Bindungsradien für homöopolare bzw. koordinative (also nicht ionogene) Bindung — und eine solche ist wohl sicher innerhalb dieser Komplexe anzunehmen — wurden einer Zusammenstellung von L. PAULING und M. L. HUGGINS²⁾ entnommen; sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

N	C	Cl	Ni ^{II}	Pd ^{II} Pt ^{II}
0,70	0,77	0,99	1,22	1,32 Å

Für N und C können ohne Bedenken die gleichen Kugeln gewählt werden, für Ni, Pd und Pt sind dagegen wesentlich größere zu verwenden. Konstruiert man nun damit ein Modell des einfachsten Spirans dieser Art, des Platin-2-diäthylendiamminions unter Berücksichtigung tetraedrischer Anordnung um das N-Atom und quadratischer Anordnung um das Zentralatom, so erhält man überraschenderweise wie ROSENBLATT und SCHLEEDE nichtebene Fünfringe. Während aber diese beiden Autoren eine Sessel- (Abb. 1) und eine Wannenform (Abb. 2) diskutieren, kommen

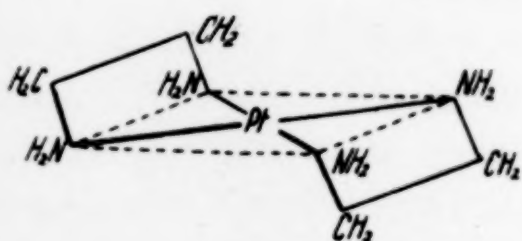


Abb. 1

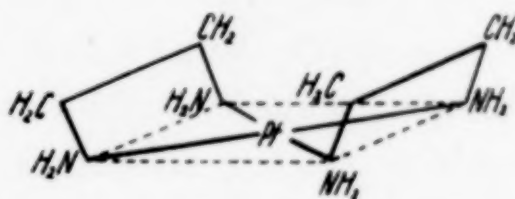


Abb. 2

wir für das spannungsfreie Modell zu ganz anderen Ergebnissen, die durch die Abb. 3 und 4 bzw. 5 und 6 dargestellt sind. Die Form dieser Ringe ist mit einer Wannen- bzw. Sesselform nicht vergleichbar, charakteristisch ist das Auftreten zweier Möglichkeiten, bei der einen (Abb. 3 bzw. 5) liegen die C-C-Verbindungs-

¹⁾ Ähnliche Betrachtungen haben schon F. ROSENBLATT u. A. SCHLEEDE, Lieb. Ann. 505 (1933), 54, angestellt; vgl. jedoch weiter unten.

²⁾ L. PAULING u. M. L. HUGGINS, Z. Kristallogr. 87 (1934), 205.

linien parallel zueinander, das Modell enthält eine Symmetrieebene und ein Symmetriezentrum; bei der anderen (Abb. 4 bzw. 6) sind

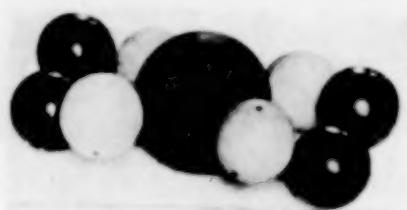


Abb. 3

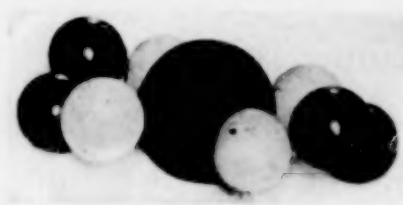


Abb. 4

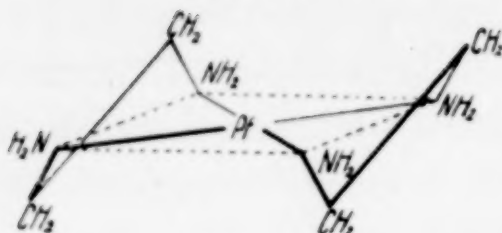


Abb. 5

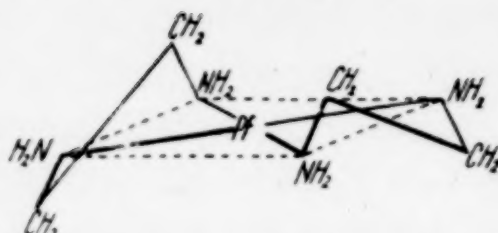
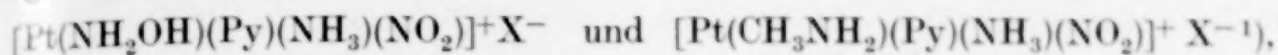


Abb. 6

sie windschief, das Modell ist asymmetrisch und in der Anordnung der äußeren Atome mit einem Allen vergleichbar. Überträgt man diese Modellbetrachtungen auf ein Spiran mit einem unsymmetrischen Diamin, auf das Platin-2-di-isobutylendiammin-ion, so erhält man folgendes Bild: Es sind 2 cis-Formen möglich, von denen eine (analog Abb. 5) eine Symmetrieebene enthält, die andere asymmetrisch (analog Abb. 6) ist, sowie 2 trans-Formen, von denen die eine ein Symmetriezentrum besitzt, die andere wiederum asymmetrisch ist.

Man könnte nun die Verhältnisse in der Stereochemie des koordinativ 4-wertigen Pd und Pt (und auch des Ni, für das dasselbe gilt) damit erklären, daß die Liganden um das Zentralatom eben angeordnet sind und die Spaltbarkeit der Spiranverbindungen darauf zurückzuführen ist, daß die Fünfringe nicht eben sind. Allerdings bestehen dagegen Bedenken. Zunächst sind derartige Isomeriefälle bei Cyclohexanverbindungen, die ebenfalls ein nichtebenes Ringsystem enthalten, nicht aufgefunden worden. Dagegen ist jedoch zu sagen, daß der Sechsring nicht ohne weiteres mit einem Fünfring verglichen werden kann. Rein modellmäßig ergibt sich für solche Fünfringe eine erhebliche Starrheit. Weiter müßte man bei derartigen Spiranen eine größere Anzahl von Isomeren, als bisher beobachtet, erhalten, und zudem müßte bereits das einfachste Spiran, das Platin-2-di-äthylendiammin-ion, ja sogar jede Verbindung vom Typ X_2Pt in optische Antipoden spaltbar sein. Die erste Schwierigkeit haftet sämtlichen anderen Theorien — mit Ausnahme des pyramidalen Modells — an, die letztere Möglichkeit ist noch nicht experimentell geprüft.

Wenn man die nichtebene Struktur solcher Fünfringe für das Auftreten optisch-aktiver Spirane verantwortlich macht, so steht damit in Übereinstimmung, daß sich Verbindungen vom Typ $\text{Pt}[\text{ABCD}]$, die keine Nebenvalenzringe enthalten, wie



nicht in optische Antipoden spalten lassen. Allerdings müßte man auch hier annehmen, daß jeweils die asymmetrische Form der Spiranverbindung die bevorzugte ist, da nur bei ihr eine Spaltung möglich ist. Dies müßte sich an den Verbindungen $[\text{Pt}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ und $[\text{Pd}(\text{en})_2]\text{Cl}_2$ im kristallisierten Zustand nachweisen lassen. Beide Substanzen sind röntgenographisch untersucht²⁾, sie kristallisieren triklin und zwar, wie aus dem Fehlen eines pyroelektrischen Effektes geschlossen wurde, in der triklin-holoedrischen Klasse; das bedeutet, daß die komplexen Ionen ein Symmetriezentrum enthalten, also einen Widerspruch zu obiger Annahme. Nun liefert aber die Methode, mit der die Substanzen auf Pyroelektrizität untersucht wurden³⁾, einen positiven Effekt nur dann, wenn nicht mehr als eine polare Achse im Kristall enthalten ist, was auf die triklin Hemiedrie nicht zutrifft, so daß der Schluß aus dem Fehlen des pyroelektrischen Effektes nicht stichhaltig ist.

Überraschenderweise lassen sich unter Berücksichtigung der verschiedenen Bindungsradien spannungsfreie Modelle auch für Verbindungen konstruieren, die man bisher nur mit der Annahme tetraedrischer Konfiguration zu erklären vermochte⁴⁾, es sind das Substanzen vom Typ (IV), wobei $\text{Me} = \text{Pt}^{\text{II}}$,

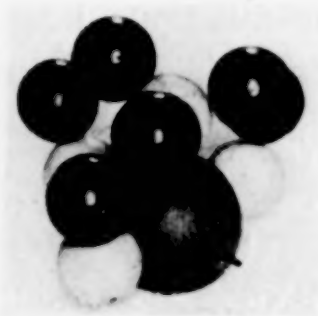
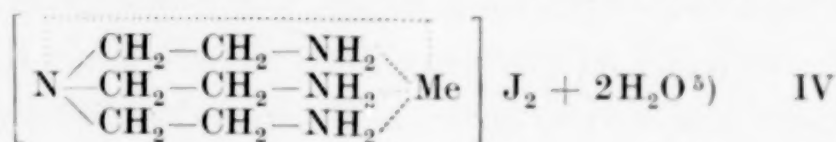


Abb. 7

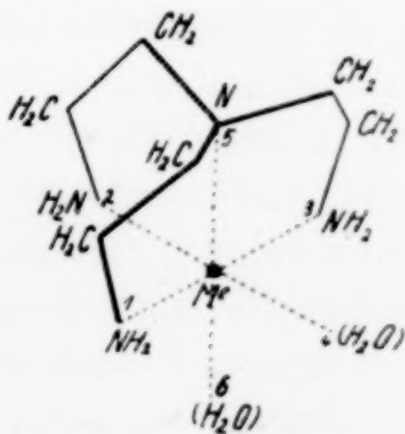


Abb. 8

Pd^{II} und Ni^{II} sein kann. Allerdings werden, wie das Modell (Abb. 7, schematisch Abb. 8) zeigt, von dem Amin nur 3 der 4 in einer Ebene

¹⁾ I. TSCHERNJAJEW, Chem. Zbl. 1927, II, 1556.

²⁾ E. G. COX u. G. H. PRESTON, Journ. chem. Soc. London 1933, 1089.

³⁾ A. J. P. MARTIN, Mineral. Magazine 22 (1931), 519.

⁴⁾ H. REIHLEN, Lieb. Ann. 448 (1926), 313.

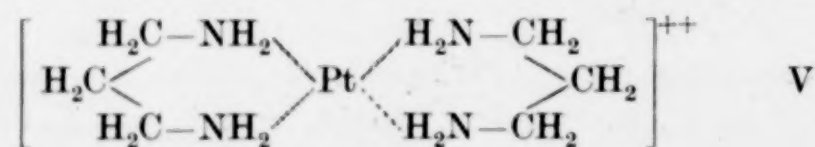
⁵⁾ F. G. MANN u. W. J. POPE, Journ. chem. Soc. London 1926, 482; Proc. Roy. Soc. London [A] 109 (1925), 444.

liegenden Valenzen in Anspruch genommen; man ist in diesem Fall gezwungen, die Verbindungen mit koordinativ 6-wertigem Zentralatom zu formulieren, wie dies in der Abb. 8 angedeutet ist, wobei die 5. Koordinationsstelle von dem tertiären N-Atom, die 4. und 6. von 2 Wassermolekülen besetzt ist.

Daß derartige Fünfringe in nichtebener Anordnung auftreten können, geht auch daraus hervor, daß nach JAEGER¹⁾ das trans-1,2-Diamino-cyclopentan komplexe Verbindungen vom Typ $[\text{Co}(\text{Diammin})_3]\text{X}_3$ und $[\text{Rh}(\text{Diammin})_3]\text{X}_3$ zu liefern vermag. Es leuchtet ohne weiteres ein, daß derartige Nebenvalenzringe nicht eben sein können, versucht man sie modellmäßig zu konstruieren, so erhält man selbst bei Anwendung von entsprechenden Bindungsradien erheblich gespannte Ringsysteme.

Unseren Modellbetrachtungen liegt nun allerdings — und das sei hier ausdrücklich hervorgehoben — eine tetraedrische Gruppierung der Liganden um das N-Atom in den Aminen, d. h. die Bindung der Amine an das Zentralatom mittels eines Elektronenpaares — sogenannte Einlagerungsverbindung — zugrunde. Da dies nicht immer der Fall zu sein braucht, sondern die koordinative Bindung auch durch Dipol- oder andere Kräfte zustande kommen kann, die an keine Valenzwinkel gebunden sind, so können derartige Betrachtungen nicht allgemein angewandt werden. Sie sind auch schon auf Komplexe mit α, α' -Dipyridyl und o-Phenanthrolin nicht mehr ohne weiteres übertragbar, da hier andere Winkelverhältnisse herrschen. Bei Komplexen mit o-Phenanthrolin müssen die Nebenvalenzringe eben sein, da im o-Phenanthrolinmolekül die N-Atome mit den übrigen Atomen zwangsweise in einer Ebene liegen²⁾, und auch für Komplexe mit α, α' -Dipyridyl dürfte trotz der freien Drehbarkeit der beiden Pyridinkerne gegeneinander annähernd dasselbe gelten.

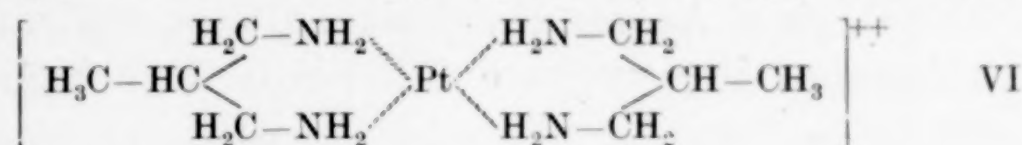
Alle bisherigen Betrachtungen galten für Fünfringe, geht man nun zu Sechsringen, dem anderen der beiden bevorzugten Typen von Nebenvalenzringen, über, so erhält man ganz andere Verhältnisse. Konstruiert man auf obige Weise ein Kugelmodell des einfachsten Spirans mit Sechsringen, des Platin-2-di-trimethylen-diammin-ions (V), so erhält man Ringsysteme, die ebenfalls



¹⁾ F. M. JAEGER u. H. B. BLUMENDAL, Z. anorg. u. allg. Chem. 175 (1928), 161.

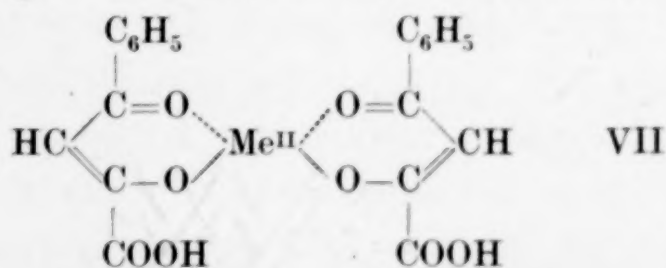
²⁾ Analog sind die Verhältnisse bei Komplexen mit 8-Oxychinolin.

nicht eben sind. Analog dem Cyclohexanring kann jeder der beiden Sechsringe in einer sehr beweglichen Wannen- und einer starren Sesselform auftreten, beide Ringsysteme enthalten im obigen Falle eine Symmetrieebene senkrecht zu der Valenzebene des koordinativ 4-wertigen Zentralatoms, V kann deshalb in keinem Falle in optischen Antipoden auftreten. Dasselbe gilt für Komplexe mit in 2-Stellung substituierten Trimethyldiaminen und tatsächlich läßt sich das Platin-2-di-(2-methyl-1,3-diamminopropan)-ion (VI)¹⁾, wie auch das ent-



sprechende 2-Phenylderivat²⁾ nicht in Spiegelbildisomere zerlegen. Komplexe mit unsymmetrisch substituierten Nebenvale nzringen lassen eine Spaltbarkeit in optische Isomere nur dann erwarten, wenn sie sich von der starren Sesselform ableiten, vorausgesetzt, daß diese nicht ebenso leicht wie bei den Cyclohexanverbindungen in die Wannenform übergeht. Die Zahl der auf Grund der verschiedenen Ringformen theoretisch möglichen inaktiven Isomeren ist bereits bei der Verbindung V beträchtlich, es sind 1 Wannen-Wannenform, 1 Wannen-Sesselform und 2 Sessel-Sesselformen, die im Verhältnis der cis,trans-Isomerie stehen, möglich, doch ist es sehr unwahrscheinlich, daß sich diese Formen isolieren lassen.

Es ist nun interessant, auch noch rein modellmäßig den Fall zu betrachten, bei dem Sechsringe mit doppelten Bindungen im Spiranmolekül auftreten. Beispiele dafür sind die von MILLS untersuchten Komplexverbindungen von Benzoylbrenztraubensäure mit Zink und Kupfer³⁾ (VII), die im Sechsring 2 Doppelbindungen enthalten. Im Modell sind diese Sechsringe



ebenfalls nicht eben und, wenn man berücksichtigt, daß die freie Drehbarkeit um die Doppelbindungen aufgehoben ist, starr. Wenn die optische Aktivität der REIHLEN'schen Spirane lediglich auf die

¹⁾ F. G. MANN, Journ. chem. Soc. London 1928, 1261.

²⁾ A. ROHM, Inauguraldissertation, Tübingen 1937.

³⁾ W. H. MILLS u. R. A. GOTTS, Journ. chem. Soc. London 1926, 3121.

Struktur der Ringsysteme zurückzuführen ist, so ist es auch nicht ausgeschlossen, daß die von MILLS beobachtete optische Aktivität bei VII auf derselben Ursache und nicht auf tetraedrischer Anordnung um das Zentralatom beruht.

Die bis jetzt vorliegenden experimentellen Tatsachen lassen noch keinen sicheren Schluß zu, ob die von uns vertretene Anschauung richtig ist. Falls sie jedoch zutrifft, sind die aus der Spaltbarkeit oder Nichtspaltbarkeit von Spirankomplexen gezogenen Schlüsse mit Vorsicht zu bewerten, und die allgemeine Anwendbarkeit solcher Spirane für Konfigurationsbestimmungen erfährt eine Einschränkung.

Anhang

Die Kristallstruktur des Kaliumpalladochlorids

Kristallsystem. Ein Dünnschliff, parallel zur Basis, zeigt bei K_2PdCl_4 das Achsenbild eines einachsigen Kristalls, K_2PdCl_4 kristallisiert demnach tetragonal.

Kristallklasse. Ein Lauediagramm mit dem einfallenden Strahl senkrecht zu (100) enthält 2 Symmetrieebenen [(001) und (010)], es kommen deshalb nur die Kristallklassen D_{4h} , D_4 , C_{4v} und D_{2d} in Frage. Da keine großen Kristalle von K_2PdCl_4 zur Verfügung standen, wurden K_2PtCl_4 -Kristalle nach der von A. HETTICH und A. SCHLEEDE¹⁾ modifizierten MEISSNER'schen Methode auf Piezoelektrizität untersucht. Weder in der Richtung [001] noch in der Richtung [111] trat ein nachweisbarer Piezoeffekt auf, was gegen die Klassen C_{4v} und D_{2d} spricht. Da sich eine polare Hauptachse fast stets sehr gut nachweisen läßt, dürfte damit C_{4v} ausscheiden; für D_{2d} liegen die Verhältnisse weniger günstig, so daß diese Kristallklasse noch weiter in die Diskussion mit einbezogen wird.

Elementarkörper. Die Angaben DICKINSON's ($a = 7,04 \text{ \AA}$, $c = 4,10 \text{ \AA}$) bestehen, wie wir an Hand von Drehkristallaufnahmen um die a -, a' - und c -Achse nachweisen konnten, zu Recht. Genauere Werte erhält man aus einer DEBYE-SCHERRER-Aufnahme mit $K_2PdCl_4 + \text{Steinsalz}$, es ist $a = 7,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 4,10 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Raumgruppe. Drehkristallaufnahmen um die a - und c -Achse sowie eine Röntgengoniometeraufnahme [001]-Äquator lassen in Übereinstimmung mit DICKINSON keinerlei Auslöschungsgesetze erkennen, alle Raumgruppen außer D_{4h}^1 , D_4^1 , D_{2d}^1 und D_{2d}^5 sind damit ausgeschlossen.

¹⁾ A. HETTICH u. A. SCHLEEDE, Z. Physik 50 (1928), 255.

Punktlagen. Da sich nur ein Molekül im Elementarkörper befindet, kommt für Pd eine 1-zählige, für K eine 2-zählige und für Cl eine 4-zählige Lage in Betracht. Die beiden ersten Punktlagen sind bei den Raumgruppen D_{4h}^1 , D_4^1 und D_{2d}^1 identisch, bei D_{2d}^5 kommt für K noch die Lage $0\frac{1}{2}v$, $\frac{1}{2}0v$ hinzu. Bezüglich der Punktlagen für Cl unterscheiden sich D_{4h}^1 und D_4^1 nicht, bei D_{2d}^1 und D_{2d}^5 sind dagegen noch tetraedrische Anordnungen möglich, die bei D_{4h}^1 und D_4^1 fehlen. Berücksichtigt man, daß das PdCl_4^{--} -Ion auch im Kristall als komplexes Ion erhalten sein muß, so ergeben sich bei der Raumgruppe D_{4h}^1 (und D_4^1) nur 2 Anordnungen für Pd und Cl:

<i>a</i>	Pd	0 0 0		<i>b</i>	Pd	0 0 0
	Cl	$uu0$, $\bar{u}u0$, $u\bar{u}0$, $\bar{u}\bar{u}0$			Cl	$u00$, $0u0$, $0\bar{u}0$, $\bar{u}00$

Alle anderen Punktlagen für Pd und Cl ergeben — mit Ausnahme von $0\frac{1}{2}u$, $\frac{1}{2}0u$, $\frac{1}{2}0\bar{u}$, $0\frac{1}{2}\bar{u}$, bei der kein komplexes PdCl_4 -Ion möglich ist — bei geeigneter Parameterwahl und Koordinatentransformation dieselben Anordnungen. Aus rein räumlichen Gründen kommt im Falle der Kombination *a* und *b* für die K-Ionen nur die Lage $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ in Frage, denn sie ergibt — unter der Voraussetzung, daß der Abstand Pd-Cl $\approx 2,3$ Å ist — folgende Abstände:

	<i>a</i>	<i>b</i>	Theoretisch ¹⁾
K-Cl	3,2	2,4	3,14
Cl-Cl	3,8	2,5	3,62

(zwischen benachbarten Ionen)

Möglich wäre allerdings auch noch die Lage $\frac{1}{2}\frac{1}{2}u$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\bar{u}$ mit $u = \frac{1}{4}$, doch würde das bedeuten, daß die K-Ionen auf der *c*-Achse in der Mitte des Elementarkörpers aufgefädelt sind, eine unwahrscheinliche Anordnung, zudem ist in diesem Falle der Abstand K-K = 2,05 Å, während theoretisch¹⁾ 2,66 Å verlangt werden. Daß der Abstand Pd-Cl $\approx 2,3$ Å ist, ergibt sich daraus, daß in den Verbindungen $\text{Me}_2[\text{PtCl}_6]$ Pt-Cl = 2,33 Å ist²⁾. Dieser Abstand muß auch für Pd-Cl infolge der Lanthanidenkontraktion annähernd derselbe sein³⁾, andererseits können sich PtCl_6^{--} und PtCl_4^{--} nur wenig unterscheiden⁴⁾.

¹⁾ Mit Hilfe der GOLDSCHMIDT'schen Ionenradien für 6-6-Koordination, Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen (im folgenden abgekürzt I. T.), Bd. 1, S. 611.

²⁾ Strukturbericht Bd. III, S. 121.

³⁾ V. M. GOLDSCHMIDT in K. FREUDENBERG, Stereochemie, Leipzig und Wien 1933, S. 42. Atomradien für Metalle und nichtmetallische Elemente: Pd = 1,33 Å, Pt = 1,34 Å (K.-Z. 8).

⁴⁾ L. PAULING u. M. L. HUGGINS, Z. Kristallogr. 87 (1934), 228 bzw. 232.

Auf Grund der Abstände wird bereits $D_{4h}^1 b$ unwahrscheinlich, das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Ordnungen von (1 0 0) schließt diese Anordnung vollends ganz aus. Das Intensitätsverhältnis ist¹⁾:

$$100 : 200 : 300 : 400 : 600 : 700 : 800 = 8 : 3 : 2 : 9 : 1 : 0 : 4-5;$$

für Pd-Cl = 2,3 Å müßte $u = 0,32$ sein. Nun ist dieses Verhältnis, wie Abb. 9 zeigt, im Bereich von $u = 0,20-0,30$ nicht vorhanden²⁾, da stets $400 < 200$ ist, und über 0,30 ist dies erst recht nicht der Fall, da hier $300 > 400$ wird. Dagegen ist für die Anordnung $D_{4h}^1 a$ bei einem Parameter $u = 0,23$, wie er in diesem Falle einem Pd-Cl-Abstand von 2,3 Å entspricht, obige Intensitätsbeziehung, wie aus Abb. 10 hervorgeht, sehr gut erfüllt.

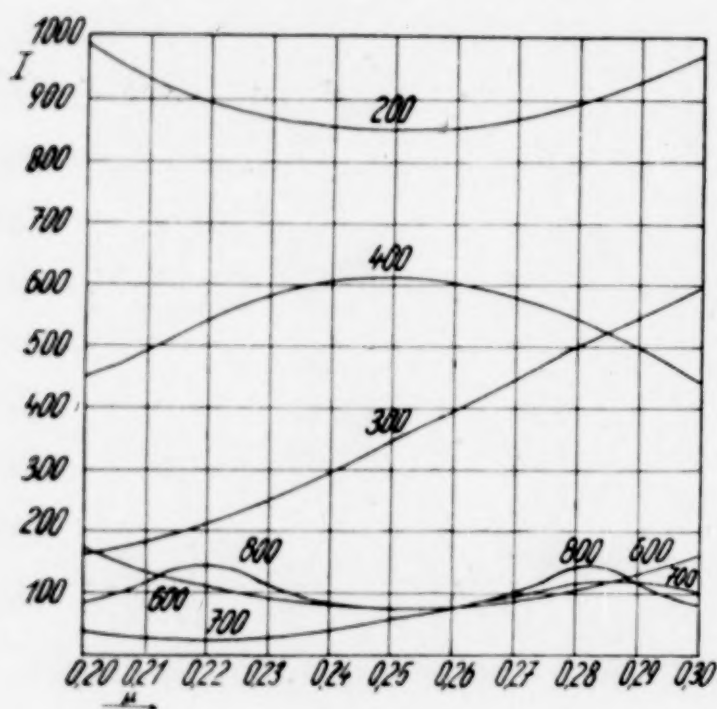


Abb. 9

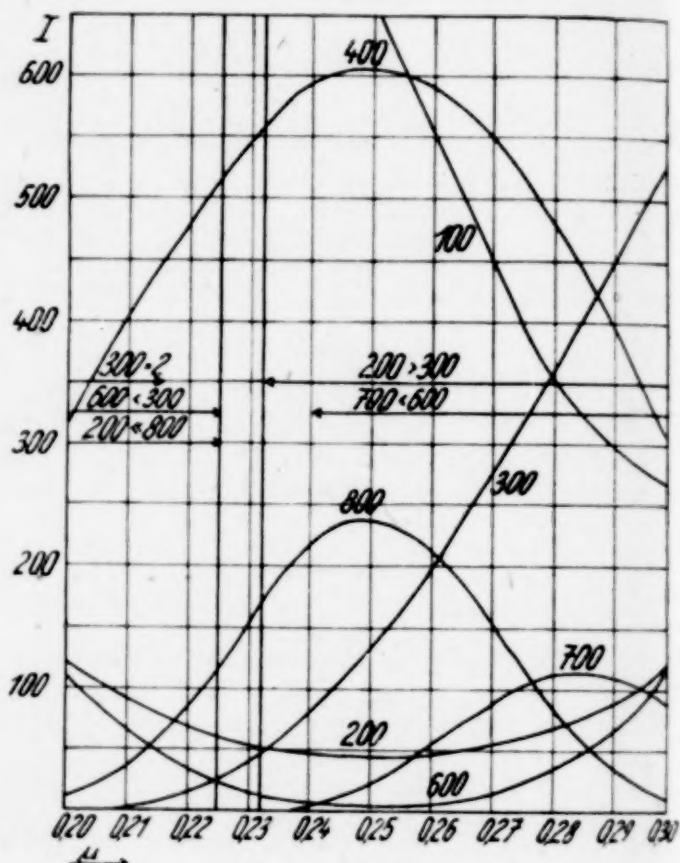


Abb. 10

In den Raumgruppen D_{2d}^1 und D_{2d}^5 sind außerdem noch folgende Anordnungen möglich:

D_{2d}^1 : a	Pd	0 0 0	b	Pd	0 0 0
	Cl	$u u v, u \bar{u} \bar{v}, \bar{u} u \bar{v}, \bar{u} \bar{u} v$		Cl	$u u v, u \bar{u} \bar{v}, \bar{u} u \bar{v}, \bar{u} \bar{u} v$
	K	$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$		K	$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0$
D_{2d}^5 :	Pd	0 0 0			
	Cl	$u 0 v, \bar{u} 0 v, 0 u \bar{v}, 0 \bar{u} \bar{v}$			
	K	$0 \frac{1}{2} v, \frac{1}{2} 0 \bar{v}$			

Bei regulär-tetraedrischer Anordnung und einem Abstand Pd-Cl = 2,3 Å werden für $D_{2d}^1 a$ und b $u = 0,19, v = 0,32$, für D_{2d}^5 $u = 0,27, v = 0,32$.

¹⁾ Aus der Drehkristallaufnahme um die c-Achse. (500) fällt aus, da der Reflex dieser Ebene mit dem von (430) zusammenfällt.

²⁾ Die zur Berechnung notwendigen Strukturaktoren vgl. I. T., Bd. 1.

Betrachten wir nun lediglich die Ebenen $(h k 0)$, so gehen in diesem speziellen Fall $D_{2d}^1 a$ und b in $D_{4h}^1 a$, D_{2d}^5 in $D_{4h}^1 b$ über. Daraus folgt aber wieder sofort, daß die Anordnung D_{2d}^5 unmöglich ist, da sie genau so wenig wie $D_{4h}^1 b$ die Intensitätsfolge von $(h 0 0)$ richtig wiederzugeben vermag. Zwischen $D_{2d}^1 a$ und $D_{2d}^1 b$ läßt sich entscheiden, wenn man das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Ordnungen von $(0 0 1)$ betrachtet, das

$$001 : 003 : 004 : 005 = 7 : 2 : 4 : 1$$

ist¹⁾. Der Intensitätsverlauf dieser Ebenen im Bereich von $v=0,00$ bis $0,33$ ist in der Abb. 11 dargestellt, die beiden Anordnungen unterscheiden sich nur in den ungeraden Ordnungen von (001) . Man sieht, daß das Intensitätsverhältnis für $D_{2d}^1 a$ bei $v=0,00$ bis $0,05$, für $D_{2d}^1 b$ bei $v=0,25$ bis $0,27$ richtig wiedergegeben wird. (002) läßt sich nicht unmittelbar vergleichen, da es auf der Drehkristallaufnahme um die a -Achse mit (031) zusammenfällt, (002) müßte im ersten Fall stark, im zweiten sehr schwach sein. Nun läßt sich aber zeigen, daß die Intensität von (031) , das auf derselben Aufnahme noch einmal auftritt, gleich 3 ist (Winkelgeschwindigkeitsfaktor 3!). Da andererseits die Intensität von $(002 + 031) = 8$ ist, so folgt daraus, daß die Intensität von (002) allein ungefähr $6-7$, also stark ist, was nur die Anordnung $D_{2d}^1 a$ richtig wiedergibt. Damit ist die Anordnung $D_{2d}^1 b$ ausgeschlossen, zur Diskussion stehen nur noch $D_{4h}^1 a$ und $D_{2d}^1 a$, die insofern in engem Zusammenhang stehen, als bei $v=0$ $D_{2d}^1 a$ in $D_{4h}^1 a$ übergeht. Es genügt also, die Anordnung $D_{2d}^1 a$ einschließlich des Spezialfalles $v=0$ zu betrachten.

Parameter. Der Strukturfaktor für die Anordnung $D_{2d}^1 a$ lautet²⁾:

$$\begin{aligned} A &= 8 \text{Pd} + 8 \text{K} \cdot \cos 2\pi \frac{l}{2} \left(\cos 2\pi \frac{h}{2} + \cos 2\pi \frac{k}{2} \right) \\ &\quad + 32 \text{Cl} \cdot \cos 2\pi l v \cdot \cos 2\pi h u \cdot \cos 2\pi k u, \\ B &= -32 \text{Cl} \cdot \sin 2\pi l v \cdot \sin 2\pi h u \cdot \sin 2\pi k u, \end{aligned}$$

für $v=0$ (Anordnung $D_{4h}^1 a$):

$$\begin{aligned} A &= 8 \text{Pd} + 8 \text{K} \cdot \cos 2\pi \frac{l}{2} \left(\cos 2\pi \frac{h}{2} + \cos 2\pi \frac{k}{2} \right) \\ &\quad + 32 \text{Cl} \cdot \cos 2\pi h u \cdot \cos 2\pi k u, \\ B &= 0. \end{aligned}$$

¹⁾ Aus der Drehkristallaufnahme um die a -Achse.

²⁾ Berechnet aus dem allgemeinen Strukturfaktor der Raumgruppe D_{2d}^1 , vgl. I. T., Bd. 1, S. 164.

Das K-Glied des Strukturfaktors läßt sich noch weiter vereinfachen, es ist:

1. für hkl , wenn $h+k$ ungerade, gleich 0,
2. für hkl , wenn $h+k$ gerade,
 - a) wenn $h+l$ bzw. $k+l$ gerade, gleich $+16K$
 - b) wenn $h+l$ bzw. $k+l$ ungerade, gleich $-16K$.

Für Pd, K und Cl wurden die Atomformfaktoren aus der Zusammenstellung von R. W. JAMES und G. W. BRINDLEY¹⁾ eingesetzt, für Palladium das Atom Pd, für Kalium das Ion K^+ und für Chlor Cl-Atome u. Cl^- -Ionen im Verhältnis 1:1 angenommen.

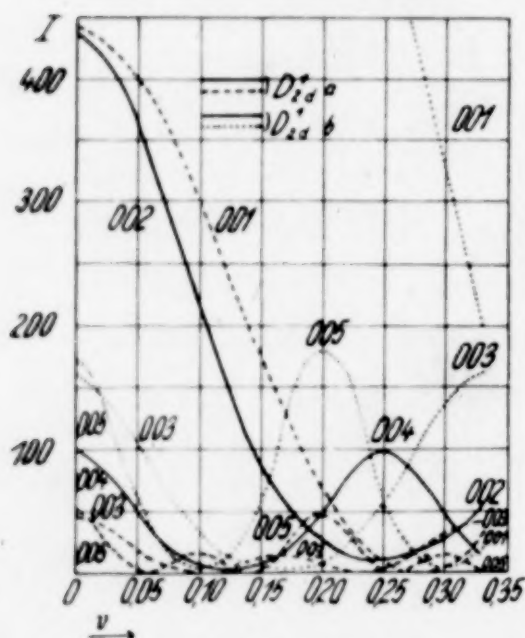


Abb. 11

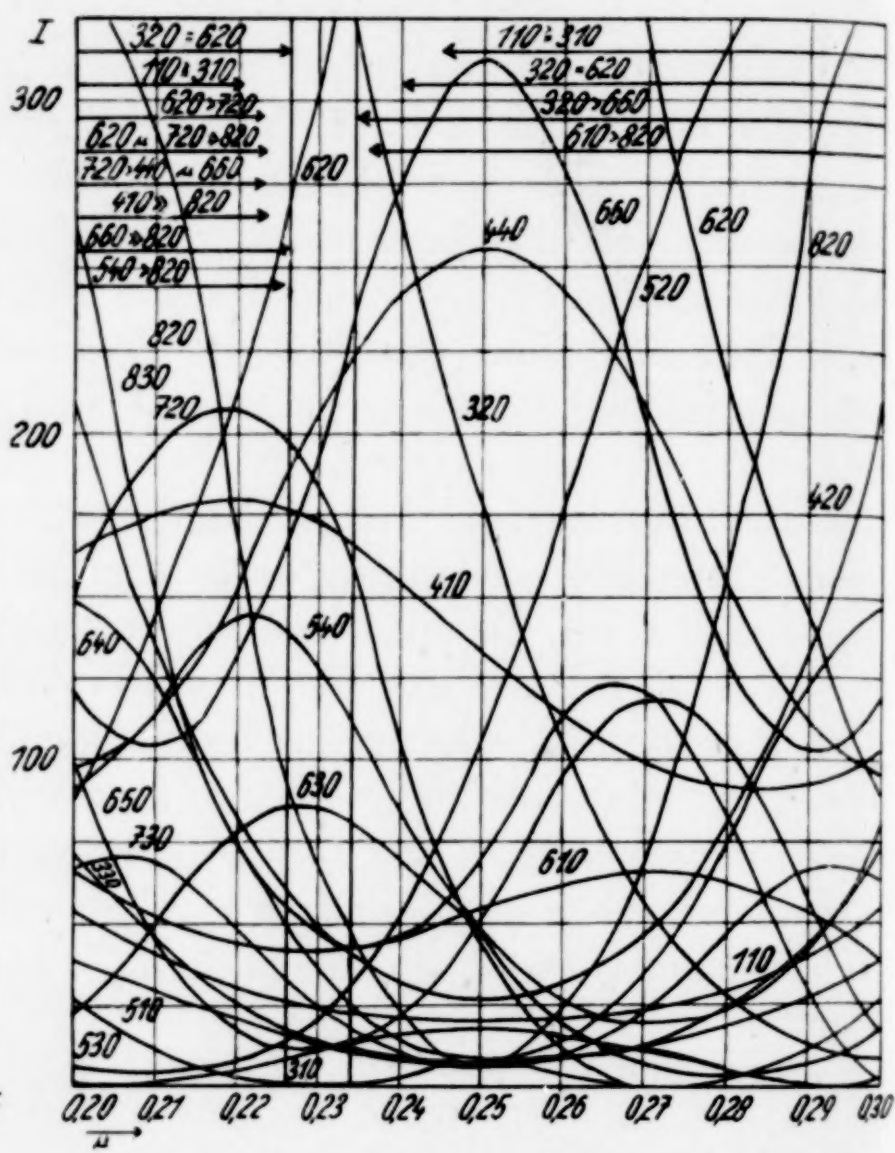


Abb. 12

Die auf Grund dieser Annahmen aus dem Strukturfaktor berechneten Intensitäten wurden durch 6400 dividiert und mit dem Produkt aus Polarisations- und Lorentzfaktor²⁾, sowie dem Flächenhäufigkeitsfaktor multipliziert. Dabei ist zu beachten, daß für die einzelnen Aufnahmen und Schichtlinien die Flächenhäufigkeitsfaktoren verschieden sind; die Intensitäten der Drehkristallaufnahmen wurden außerdem durch einen Winkelgeschwindigkeitsfaktor korrigiert.

¹⁾ I. T. 2, S. 571.

²⁾ $P \cdot L = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin 2\theta}$ nach W. L. BRAGG und J. WEST, Z. Kristallogr. 69 (1928), 126.

Von den beiden Parametern u und v kann u aus den Intensitäten der Ebenen $(h\ k\ 0)$ ermittelt werden, da diese unabhängig von v sind. Aus verschiedenen Intensitätsbeziehungen der Ebenen $(h\ 0\ 0)$ und $(h\ k\ 0)$, die aus der Tabelle 1 entnommen und in die Abb. 11 und 12 eingetragen sind, folgt

$u = 0,230 + 0,004$

Tabelle 1¹⁾
Drehkristallaufnahme um die c -Achse
Äquator

$h\ k\ 0$	I gefunden	I berechnet	$h\ k\ 0$	I gefunden	I berechnet
100	8	948	600	1	16
110	1-2	24	610	3	42
200	3	56	620	6	314
210	7	616	540	4	128
220	9	1240	630	4	85
300	2	38	700	0	0
310	1	11	710	1-2	31
320	6	360	550		
400	9	547	640	1	34
410	5-6	167	720	5	170
330	1	13	730	2	23
420	2	48	650	1	11
430	5	151	800	4-5	153
500			810	4	68
510	1-2	13	740		
520	1	19	820	3	66
440	4-5	207	660	4-5	201
530	0	0	830	3	45

Tabelle 2
Drehkristallaufnahme um die c -Achse
1. Schichtlinie

$h\ k\ 1$	I gefunden	I berechnet			
		$v = 0,00$	0,05	0,10	0,15
101	8	733	817	1028	1284
111	9	1153	1220	1435	1540
201	5	212	189	130	63
211	5-6	275	284	308	342
221	5-6	275	253	197	108
301	2	34	53	99	159
311	7	576	603	675	768
321	6	322	314	288	255
401	5	122	114	96	71
411	5	148	151	157	161
331	4	197	213	232	212
421	1	53	31	2	42
501	5	162	—	—	—
431					

¹⁾ Sämtliche Aufnahmen wurden mit $\text{Cu-}K_\alpha$ -Strahlung ausgeführt, die K_β -Strahlung wurde mit Nickelfolie ausgefiltert.

Tabelle 3
Drehkristallaufnahme um die a -Achse
Äquator

$0\ k\ l$	I gefunden	I berechnet			
		$v = 0,00$	0,05	0,10	0,15
010	6	325	325	325	325
001	7	438	403	305	181
011	}	394	436	542	670
020					
021	5	163	146	100	49
030	1	19	19	19	19
002	}	461	409	300	222
031					
012	4	116	155	212	196
040	}	294	318	416	579
022					
041	4	111	104	87	64
032	0	2			
050	4	62	62	62	62
003	2	45	20	0	14
013	}	401			
042					
051					
023	0	23	6	17	65
033	}				
060					
052	3				
061	0				
043	1				
004	4	99	49	5	5

Tabelle 4
Drehkristallaufnahme um die a -Achse
1. Schichtlinie

$1\ k\ l$	I gefunden	I berechnet			
		$v = 0,00$	0,05	0,10	0,15
101	6	220	245	309	386
120	}	1050	1092	1260	1342
111					
121	5	117	120	131	145
130	0	3	3	3	3
102	}	328	362	426	459
131					
112	0	8	52	123	122
140	}	100	106	118	131
122					
132	0	3	27	64	65
141	4	74	76	79	81
150	0	4	4	4	4
103	2	26	43	44	17
142	}	280	—	—	—
113					
151					

Tabelle 5
Drehkristallaufnahme um die *a*-Achse
2. Schichtlinie

<i>h k l</i>	I gefunden	I berechnet			
		<i>v</i> = 0,00	0,05	0,10	0,15
210	7	335	335	335	335
201	5	131	117	81	39
220	9	1089	1094	1108	1128
211					
221	7	286	263	205	122
230	5	113	113	113	113
202	5	188	197	243	323
231					
212	3	59	65	79	92
222	8	532	456	284	131
240					
241	6	29	17	1	23
232	3-4	103	93	68	41
250	0	6	6	6	6
203	0	14	4	10	39

Tabelle 6
DEBYE-SCHERRER-Aufnahme

<i>h k l</i>	I gefunden	I berechnet	<i>h k l</i>	I gefunden	I berechnet
100	—	—	212	3	196
110	0	24	410		167
001	4—5	438	330	0	13
101	6—	733	401	2	221
200		56	222	7	864
111	10	1440	411		270
210		616	420	3	48
201	3	326	302		3
211	9	424	331	0	359
220		1240	312		12
300	1	38	421	1	97
310	1	11	322	5	342
221	4—5	440	500		151
002	4	431	430	0	13
301	0	60	510		45
102	8	232	003	0	95
311		960	103	6+	540
320	0	360	402		296
112		15	501	6—	202
202	7	41	431		179
321		586	113	6—	437
400		547	412		19
			511		
			520		

in Übereinstimmung mit DICKINSON. Die in der Tabelle 1 unter $I_{\text{ber.}}$ aufgeführten Intensitätswerte sind mit $u = 0,230$ berechnet. Aus der Abb. 11 geht hervor, daß $v \approx 0,00-0,05$ ist, es genügt also,

den Intensitätsverlauf im Bereich von 0 und 0,15 zu berechnen. Dies ist für eine Reihe von Ebenen in den Tabellen 2—5 durchgeführt. Vergleicht man gefundene und berechnete Intensitäten, so erhält man die beste Übereinstimmung für $v = 0$, auf keinen Fall kann $v > 0,05$ sein. Besonders scharf läßt sich das an 2 Beispielen aus der Tabelle 4 nachweisen, die gefundenen Intensitäten für (112) und $(140 + 122)$ sind 0 bzw. 5, die berechneten verhalten sich für $v = 0,00$ wie 8 : 100, für $v = 0,05$ bereits wie 52 : 106, (112) sollte also in letzterem Falle mit merklicher Intensität auftreten. Ebenso sind die gefundenen Intensitäten für (132) und (141) 0 bzw. 4, die berechneten verhalten sich für $v = 0,00$ wie 3 : 74, für $v = 0,05$ wie 27 : 76, im zweiten Falle sollte also (132) ebenfalls mit merklicher Intensität auftreten. Wir schließen daraus, daß $v < 0,05$ und mit größter Wahrscheinlichkeit gleich Null ist. Die mit $u = 0,23$ und $v = 0$ nach der Anordnung $D_{2d}^1 a$ bzw. $D_{4h}^1 a$ berechneten Intensitäten sind in die Tabellen 1—6 eingetragen, sie ergeben im großen Ganzen eine sehr gute Übereinstimmung mit den gefundenen Intensitäten, allerdings sind auch einige Unstimmigkeiten vorhanden, vor allem reflektiert (400) nach Tabelle 1 und 3 viel zu stark. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß bei den Drehkristallaufnahmen (100) natürliche Fläche ist, die verschiedenen Ordnungen von (100) also in ihren Intensitäten zu stark herauskommen; daß dies der Grund für den anormalen Wert ist, geht daraus hervor, daß in der Pulveraufnahme (Tabelle 6) diese Unstimmigkeit nicht auftritt.

Die Untersuchung ergibt also in allen Punkten eine Bestätigung der DICKINSON'schen Resultate, das PtCl_4 -Ion ist als eben zu betrachten, der Abstand Pt—Cl beträgt 2,29 Å.

Herrn Prof. Dr. MACHATSCHKI danke ich dafür, daß ich die röntgenographischen Untersuchungen im Mineralogischen Institut der Universität Tübingen durchführen konnte, der Tübinger Jubiläumsstiftung 1927 für finanzielle Unterstützung.

Tübingen, Aus dem Chemischen und Mineralogischen Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. August 1937.

Über einige Erfahrungen bei spektralanalytischen Untersuchungen mit einem Abreißbogen begrenzter Bogenlänge

VON JAN VAN CALKER

Mit 7 Abbildungen im Text

Die Verwendung des Abreißbogens für spektralanalytische Zwecke hat sich bei den verschiedensten Analysenaufgaben bestens bewährt. In seiner ursprünglichen Form entsteht er dadurch, daß man durch die gegenseitige Berührung und darauf folgende Trennung zweier Elektroden bei angelegter Gleichspannung einen Lichtbogen zündet, der bis zum Abreißen auseinandergezogen wird. Mit Hilfe einer mechanischen Einrichtung, z. B. einem Elektromotor mit Exzenter kann das Zünden und Abreißen des Lichtbogens beliebig oft wiederholt werden, und man erhält so eine für spektralanalytische Zwecke gut brauchbare Lichtquelle^{1, 2, 3)}. Bei dem Versuch, quantitative spektralanalytische Bestimmungen, z. B. von Legierungsbestandteilen, durchzuführen, zeigt es sich jedoch, daß die Entladungsbedingungen mit dieser Anordnung nur schwer konstant zu halten sind. Auch die Spektralanalyse von Blut, Urin oder dergl., für die GERLACH⁴⁾ den Abreißbogen verwendete, ist quantitativ mit dieser einfachen Entladungsform kaum durchzuführen. Man beobachtet nämlich beim Abreißbogen, daß die Bogenlänge sich andauernd ändert. So kann es z. B. vorkommen, daß ein Abreißbogen zwischen Kupferelektroden, deren untere flach abgedreht und mit etwa 0,1 cm³ Blut beschickt wurde, zu Beginn der Belichtung nicht abreißt; nach etwa 1/2 Minute, wenn das Blut zum größten Teil verdampft bzw. verbrannt ist, reißt die Entladung bei etwa 5 mm Bogenlänge ab, um nach einer weiteren Minute Brenndauer schon bei etwa 3 mm zu erlöschen. Durch Verminderung der an den Bogen gelegten Spannung kann man natürlich ein Abreißen auch bei größeren

¹⁾ W. GERLACH u. K. RUTHARDT, Z. anorg. u. allg. Chem. **209** (1932), 337.

²⁾ W. A. u. W. E. GERLACH, Die chem. Emissionsspektralanalyse II (1933), S. 14 u. 5.

³⁾ A. SCHLEICHER u. N. KAISER, Z. analyt. Chem. **105** (1936), 114.

⁴⁾ W. GERLACH, E. RIEDL u. W. ROLLWAGEN, Metallwirtsch. **14** (1935), 130.

Blutmengen erzwingen, es ist aber klar, daß quantitative Analysen unter diesen Umständen unmöglich sind. Es lag daher nahe, eine Begrenzung der Bogenlänge durch äußere Hilfsmittel herbeizuführen.

Hierzu bieten sich zwei Möglichkeiten, deren eine von ROLLWAGEN und RUTHARDT¹⁾ und GERLACH und ROLLWAGEN²⁾ angewandt wurde: Man schaltet den Abreißbogen so, daß in dem Augenblick, wo die Elektroden den gewünschten Abstand haben, der Lichtbogen kurz geschlossen wird, wodurch er zwangsläufig erlischt. Die zweite Schaltungsart, durch die praktisch das gleiche, nämlich ein plötzliches Abreißen des Lichtbogens erreicht wird, besteht darin, daß die Stromzuführung bei einem bestimmten Elektrodenabstand unterbrochen wird³⁾. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, der Unterbrechungsstelle eine Kapazität von 20—40 MF parallel zu schalten,

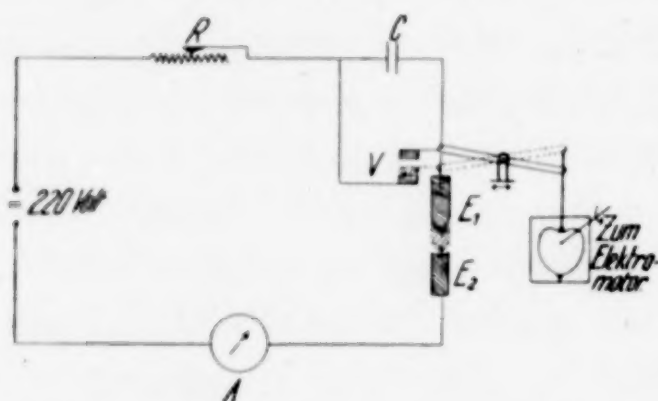


Abb. 1. Schaltung des Abreißbogens mit Vorunterbrechung

wodurch der Öffnungslichtbogen unterdrückt wird. Die grundsätzliche, denkbar einfache Schaltung des Abreißbogens mit Längenbegrenzung zeigt Abb. 1.

Die Netzgleichspannung von 220 Volt liegt über dem Widerstand R von etwa 50Ω an der Vorunterbrechung V . Dieser ist die Kapazität C von 20—40 MF parallel geschaltet. Die Analysen-

elektroden $E1$ und $E2$ bekommen nur dann Spannung, wenn die Vorunterbrechung geschlossen ist. Es ist zweckmäßig, diese so einzustellen, daß sie sich bei einem Abstand von $E1$ zu $E2$ von etwa 3 mm öffnet bzw. schließt. Die Analysenelektrode $E1$ wird zusammen mit der einen Elektrode der Vorunterbrechung durch eine mechanische Einrichtung gehoben und gesenkt. Die Bewegungsform, die man erhält, wenn die Elektrodenverschiebung durch einen Elektromotor über einen Exzenter erfolgt, hat gewisse Nachteile. Die Elektroden bleiben dann verhältnismäßig lange Zeit zusammen und entfernen sich zu Beginn der Bewegung sehr langsam voneinander. Da es aber fast unmöglich ist, den Elektrodenabstand so genau einzustellen, daß die obere, gepufferte Elektrode immer um den gleichen Betrag zurückgedrückt wird, läßt sich die Aufnahmetechnik nie

¹⁾ W. ROLLWAGEN u. K. RUTHARDT, Metallwirtsch. **15** (1936), 187.

²⁾ W. GERLACH u. W. ROLLWAGEN, Metallwirtsch. **15** (1936), 838.

³⁾ J. VAN CALKER, Arch. Gewerbepath. u. Gewerbehyg. **7** (1937), 685.

genau reproduzieren. Sind die Elektroden stark zusammengedrückt, so entfernen sie sich nach der Zündung rascher voneinander, als wenn sie sich nur eben berühren¹⁾. Gerade die Konstanthaltung der Vorgänge unmittelbar nach der Zündung ist aber besonders wichtig für die Reproduzierbarkeit der Entladungsbedingungen. Deshalb wurde eine Einrichtung ausgearbeitet, mit der es nun möglich ist, die Elektroden mit immer gleichbleibender Geschwindigkeit auf und ab zu bewegen. Zu diesem Zweck läßt man eine herzförmig ausgeschnittene Scheibe zwischen zwei Rollen rotieren, die an einer Schubstange für die Elektrodenbewegung befestigt sind. Die praktische Ausführung zeigt Abb. 2.

Das Abreißbogenstativ gleicht in seinem grundsätzlichen Aufbau der von GERLACH entwickelten Anordnung²⁾, bei der das Stativ durch zwei kräftige Säulen, an denen die verschiedenen Teile befestigt sind, gebildet wird. Eine Verschiebung der Auflagestelle des Hebels, der die Auf- und Abbewegung der Schubstange auf die Führung der oberen Elektrode überträgt, gestattet die Hubhöhe zu verändern.

Die Vorteile, die eine Begrenzung der Bogenlänge für die Bandenfreiheit der Spektren bietet, sind von GERLACH und ROLLWAGEN anlässlich der Untersuchung fester, metallischer Elektroden besprochen worden³⁾. Ganz wesentlich sind aber auch die Erleichterungen, die die Vorunterbrechung bei der — besonders auch quantitativen — Spektralanalyse von Salzen und Salzgemischen, speziell biologischem Material, wie Blut, Urin usw., bietet. Die Unterschiede in der Bogenlänge, in Abhängigkeit von der Menge verdampfender Substanz in der Analysenbogenstrecke, bringen solche Schwankungen, daß bei dem Versuch, z. B. einer quantitativen Thalliumbestimmung in Urin, vollkommen sinnlose Werte erhalten werden. Wird dagegen

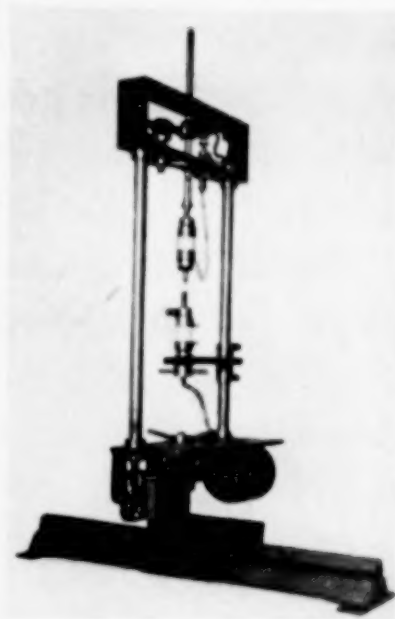


Abb. 2. Das Abreißbogenstativ mit Vorunterbrechung und Elektrodenbewegung gleichbleibender Geschwindigkeit

¹⁾ Während GERLACH die untere Elektrode federnd befestigt hat, wurde bei unserem Abreißbogenstativ der obere Elektrodenhalter mit einem Puffer versehen. Man vermeidet dadurch eine zu starke Erschütterung der unteren Elektrode, die oft zu einem Herabfallen der Analysesubstanz geführt hatte.

²⁾ Vgl. z. B. H. MORITZ, Z. Ver. dtsch. Ing. 77 (1933), 1322.

³⁾ W. GERLACH u. W. ROLLWAGEN, l. c.

mit begrenzter Bogenlänge gearbeitet, so erhält man außer der besseren Bandenfreiheit gut abgestufte Intensitätssteigerungen mit steigender Konzentration.

Zur Untersuchung von Salzen und Salzgemischen usw., sowie zur Analyse von Bodenproben hat sich folgendes Verfahren gut bewährt: eine kleine Menge Analysensubstanz, von Flüssigkeiten $0,1 \text{ cm}^3$, wird auf die untere Elektrode gebracht, die aus einem oben leicht konkav ausgedrehten Rundkupferstab von 8 mm Durchmesser besteht. Die Flüssigkeiten werden mit einem LENARD-Flämmchen solange angewärmt, bis sie vollständig eingetrocknet sind. Wird nun der Abreißbogen gezündet, so werden mit dem Kupferspektrum der Elektroden auch die Spektren der Analysensubstanz zum Leuchten angeregt. Durch Hinzufügen von immer gleichen Mengen eines bestimmten Elementes (z. B. $0,1 \text{ cm}^3$ einer 1%igen Goldchloridlösung) sorgen wir für geeignete „Vergleichssubstanz“-Linien.

Es lag nahe zu versuchen, die „Universal-Vergleichssubstanz“, die RUTHARDT für Spektralanalysen mit der Hochfrequenzanregung erprobt hatte¹⁾, auch beim Abreißbogen zu benutzen. RUTHARDT verwendete eine gesättigte und dann auf 1:100 verdünnte $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, die mit LiNO_3 gesättigt wurde. Nimmt man diese Lösung im Abreißbogen auf, so beobachtet man, daß die Co-Linien durch Li weitgehend unterdrückt werden und daß auch die Cu-Linien der Elektroden viel schwächer werden.

Die Erklärung hierfür ist wohl u. a. darin zu suchen, daß durch die große Menge Lithium die Konzentration der Kobalt- und Kupferatome im Lichtbogen wesentlich herabgesetzt wird²⁾. Dieselbe Erscheinung konnte noch öfter beobachtet werden, z. B. als immer gleiche Mengen Lanthan im Abreißbogen zusammen mit steigenden Mengen K, Na, Ca, Mg und P aufgenommen wurden. Dann sinkt die Intensität der Vergleichssubstanzlinien, während die Linien von K, Na, Ca, Mg und P entsprechend der steigenden Konzentration stärker werden.

Andere Erscheinungen dagegen deuten auch auf eine gegenseitige Beeinflussung der Analysenbestandteile hin, die in letzter Zeit in verschiedenen Arbeiten^{3, 4, 5)} gestreift wurde. Besonders bei

¹⁾ K. RUTHARDT, Virchows Arch. **294** (1934), 200.

²⁾ Vgl. auch H. MORITZ, Chemie der Erde **8** (1933), 322. Die dort erwähnte Intensitätsänderung ist wohl auch auf eine Konzentrationsänderung in der Lichtquelle zurückzuführen.

³⁾ W. GERLACH u. W. ROLLWAGEN, l. c.

⁴⁾ H. LUNDEGÅRDH, Lantbruks-Högskolans Ann. **3** (1936), 47—97.

⁵⁾ A. SCHLEIHER u. N. BRECHT-BERGEN, Z. analyt. Chem. **101** (1935), 330.

spektralanalytischen Untersuchungen biologischer Substanzen mit ihrer Vielzahl von Bestandteilen zeigen sich immer wieder Erscheinungen, die eine gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Elemente vermuten lassen.

Bei quantitativen Tl-Bestimmungen wurde nach einem geeigneten Element gesucht zum Vergleich mit den Tl-Linien. Dabei zeigte es sich, daß z. B. die Linien des Lanthan, die — nahe bei der Tl-Linie 3775 ÅE gelegen — an sich zum Intensitätsvergleich geeignet gewesen wären, wesentlich verstärkt wurden, wenn gleichzeitig mit der La-Lösung Magensaft auf der Elektrode eingetrocknet wurde, während Tl diese Verstärkung nicht mitmachte. Der Magensaft war selbstverständlich auf La-Freiheit geprüft. Besonders deutlich wird die Verstärkung mit Magensaft von Kaninchen.

Trocknet man immer gleiche Mengen ein und derselben Tl- und Lanthanlösungen gleichzeitig auf Kupferelektroden ein, und setzt man steigende Mengen Na zu, so ändert sich das Intensitätsverhältnis Tl:La und Tl:Cu in Abhängigkeit von der Natriumkonzentration. Dabei sinkt die Intensität der Tl-Linien mit steigender Na-Konzentration langsamer als die der La-Linien.

Über die Gründe dieser Erscheinungen kann noch nichts Sicheres gesagt werden. Oszillographische Spannungsmessungen am Abreißbogen zeigten nur eine Spannungsverminderung bei viel Alkali auf den Elektroden. Zu den Versuchen wurden bewußt sehr verschiedenartige Elemente verwendet, bei denen die Unterschiede naturgemäß stärker auftreten. Versucht man z. B. homologe Linienpaare zwischen Na und K aufzustellen, so werden diese sehr viel invarianter nicht nur gegen Änderungen der Entladungsbedingungen, sondern auch gegen Konzentrationsvariation der Zusatzsubstanzen sein, als z. B. Tl und La.

Aus den Versuchen ergibt sich folgende wichtige Folgerung für die Durchführung quantitativer Spektralanalysen mit dem Abreißbogen: Alle Vergleichsaufnahmen von Substanzen, in denen das in der Analysensubstanz zu bestimmende Element in bekannter Konzentration enthalten ist, d. h. alle Konzentrationsreihen, die zur Aufstellung homologer Linienpaare zusammen mit einem Vergleichselement aufgenommen werden, müssen dieselben Analysenpartner haben, wie die Analysensubstanz. Zu einer Tl-Bestimmung des Magensaftes¹⁾ mit La als Vergleichssubstanz dürfen also Aufnahmen

¹⁾ Anläßlich eines Selbstmordversuches mußten wir uns mit dem quantitativen Tl-Nachweis eingehender befassen. Deshalb kommen wir auch immer wieder auf dieses Beispiel zurück.

von Konzentrationsreihen wäßriger Tl-Lösungen unter Zusatz immer gleicher Mengen La nicht mit den Magensaftaufnahmen verglichen werden. Wir müssen vielmehr Tl-freiem Magensaft steigende Mengen Tl zusetzen und dürfen erst diese Aufnahmen zum — auch photometrischen — Vergleich mit den Analysenaufnahmen heranziehen.

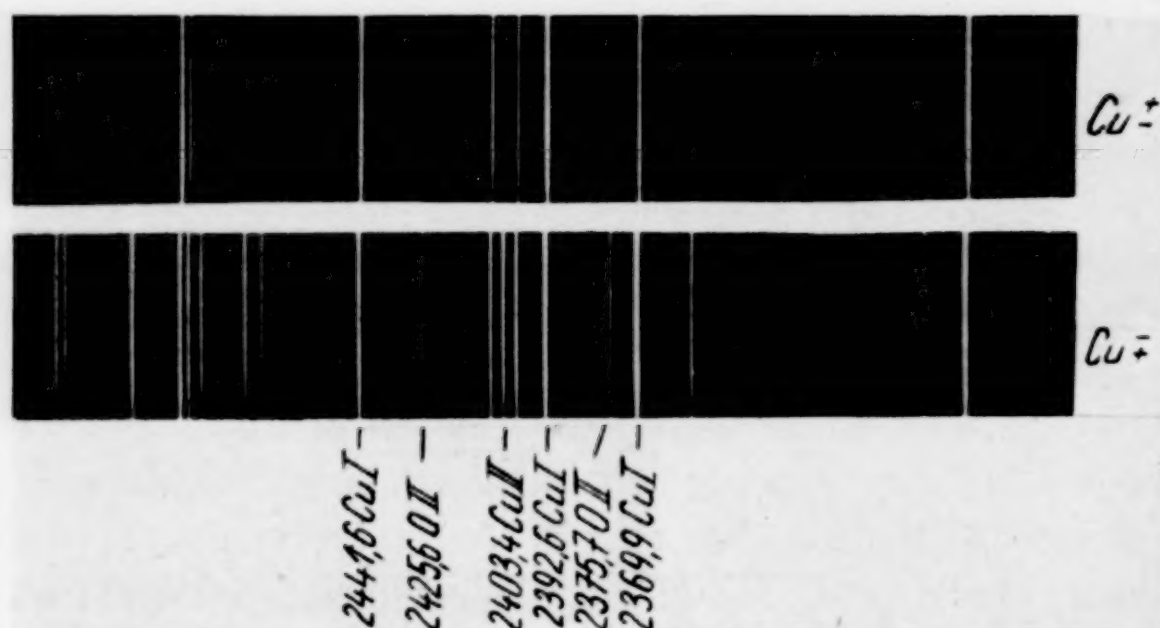


Abb. 3. Abreißbogenentladung mit verschiedener Polung

Weniger streng braucht man sich an diese Vorschrift zu halten, wenn nur Elemente miteinander verglichen werden, die die gleiche Abhängigkeit der Intensität von der Art und Konzentration der Analysenpartner zeigen (wenn man z. B. nur Alkalien miteinander vergleicht).

Die vielfach nicht beachtete Vorschrift, daß eine Übertragung der für eine Grundsubstanz gefundenen Verhältnisse auf Aufnahmen einer anderen Grundsubstanz ohne besondere Versuche nicht erlaubt ist, hat GERLACH schon 1924 aufgestellt¹⁾.

Eine weitere Erscheinung, die für die richtige Ausnutzung des Abreißbogens wichtig ist, ist der Einfluß der Polung auf die Intensität. Wir sprechen dabei immer von der Anordnung, daß die obere Elektrode zugespitzt ist, während die untere Elektrode leicht konkav ausgedreht wird und die Analysensubstanz aufnimmt. Bei reinem Kupfer beobachtet man (Abb. 3), daß das Spektrum deutlich „funkenähnlicher“ wird, wenn die obere zugespitzte Elektrode Kathode ist.

Über die Nachweisempfindlichkeit läßt sich sagen, daß fast alle Metalle mit deutlich gesteigerter Intensität erscheinen, wenn die obere Elektrode Kathode ist; — As, P sowie La und Li sind empfind-

¹⁾ W. GERLACH, Z. anorg. u. allg. Chem. **142** (1924), 391.

licher nachweisbar, wenn die obere Elektrode als Anode geschaltet wird¹⁾.

Diese Empfindlichkeitsunterschiede zeigen sich bei Änderung der Polung z. B. im System Tl:La in einer Umkehrung des Intensitätsverhältnisses der Tl-Linie 3775,7 zu den La-Linien 3790,8 und 3794,8 ÅE (Abb. 4).

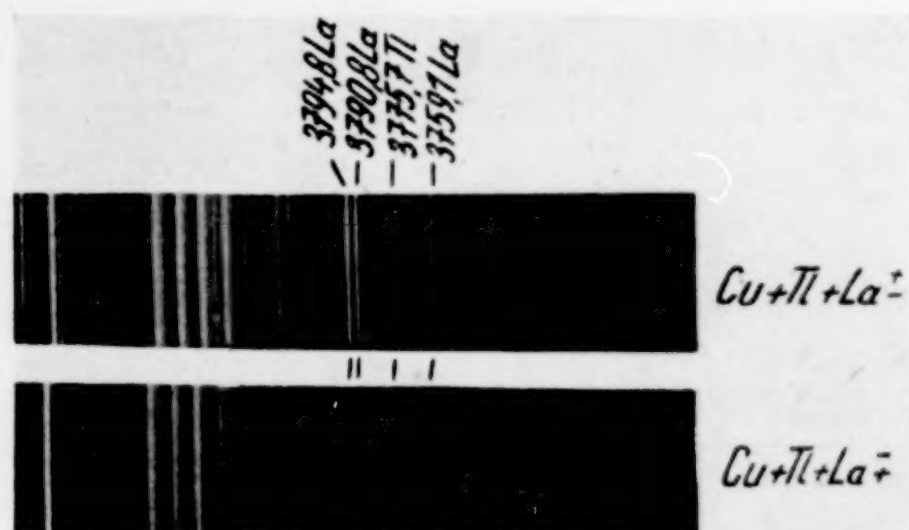


Abb. 4. Bei Änderung der Polung am Abreißbogen ändert sich das Intensitätsverhältnis der La- zu den Tl-Linien

Der selbstzündende Abreißbogen

Einem Vorschlag von K. PFEILSTICKER folgend, der einen Abreißbogen mit Hochfrequenzentladungen zündete²⁾, wurden Versuche dazu angestellt, wie die Bewegung der Elektroden am Abreißbogen vermieden werden kann. PFEILSTICKER läßt einen Hochfrequenzfunken — wie dieser von GERLACH und SCHWEITZER³⁾ für spektralanalytische Zwecke verwendet wurde — an der Analysenstrecke übergehen. Dadurch wird ein Niederspannungslichtbogen der gleichzeitig an der Analysenstrecke liegenden Netzspannung gezündet. Dabei fließt der niedergespannte Lichtbogenstrom durch die Sekundärspule des Tesla-Transformators. Durch einen Unterbrecher wird die Netzspannung periodisch von den Elektroden abgeschaltet; während also die Hochfrequenzentladung dauernd an der Analysenstrecke übergeht, brennt der Niederspannungsbogen nur solange, als der Unterbrecher geschlossen ist.

Von dem gleichen Prinzip, der Zündung der Niederspannung mit Hochfrequenzfunken ausgehend, wurde eine Schaltung erprobt,

¹⁾ Diese Aufzählung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

²⁾ K. PFEILSTICKER, Z. Elektrochem. **43** (1937), 7/9.

³⁾ W. GERLACH u. E. SCHWEITZER, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 257.

die das dauernde Übergehen der Hochfrequenzfunken an der Analysenstrecke vermeiden sollte. Es ergab sich folgende Schaltung (Abb. 5):

Die Netzspannung von 220 Volt liegt über dem veränderlichen Widerstand R von etwa $100\ \Omega$, das Amperemeter und zwei Selbstinduktionen L_1 und L_2 an der Analysenstrecke. L_1 und L_2 sind Spulen von 70 mm Durchmesser mit 350 Windungen aus 1,5 mm starkem einfach emailliertem Kupferdraht. Der Analysenstrecke ist ein Quecksilberunterbrecher parallel geschaltet, bei dem ein Eisenstift unter Petroleum in Hg taucht. Durch Zu- oder Ablassen von Quecksilber läßt sich die Eintauchtiefe und damit die Kurzschluß-

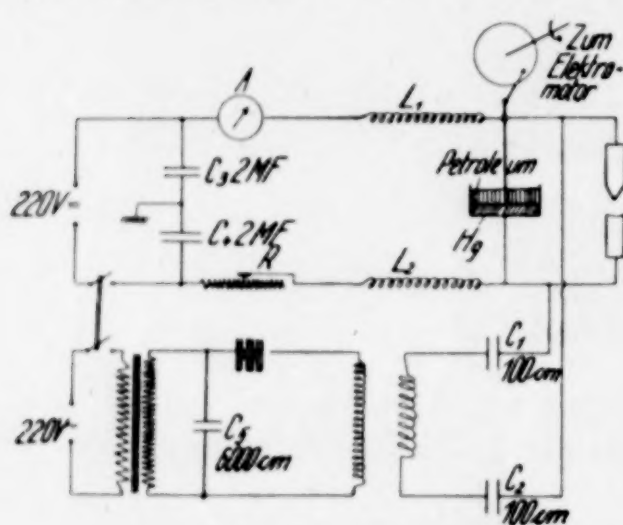


Abb. 5. Schaltung des selbstzündenden Abreißbogens

dauer variieren. Über die beiden Kapazitäten C_1 und C_2 von etwa 100 cm, die verhindern, daß die Niederspannung durch die Sekundärspule des Tesla-Transformators fließt, ist die normale GERLACH'sche Hochfrequenzanordnung mit dem Niederspannungsteil verbunden. Für den Tesla-Transformator erwies sich ein Übersetzungsverhältnis von primär 5 zu sekundär 120 Windungen als am günstigsten. Die

einseitig geerdeten Kapazitäten C_3 und C_4 verhindern, daß etwa noch vorhandene Hochfrequenz in das Netz gelangt.

Auch die Anregungsfunkenstrecke F der Hochfrequenzanordnung wurde gegenüber der bisherigen Bauweise¹⁾ etwas verändert. Es erwies sich als zweckmäßig, den Funken in zwei Funkenstrecken von je etwa 0,8 mm Plattenabstand zwischen Neusilberplatten von etwa 20 mm Durchmesser übergehen zu lassen, die auf wassergefüllte Kühlkörper aufgelötet sind. Der Abstand der Platten wird durch Glimmerringe eingestellt, die die Scheiben vollkommen umschließen. Durch diese Anordnung wird die Verunreinigung der Zimmerluft mit dem Metaldampf der Elektroden vermieden, und der Abbrand der Platten ist bei der guten Kühlung minimal. Der Funke reißt sehr gut ab.

Beim Einschalten der Apparatur geht gleichzeitig mit der Hochfrequenzentladung — diese vollständig überdeckend — ein Lichtbogen über. Schließt sich der Kontakt bei K , der über einen Exzenter durch einen Elektromotor periodisch geöffnet und ge-

¹⁾ K. RUTHARDT, Metallwirtsch. 13 (1934), 869.

geschlossen wird, so ist damit die Analysenstrecke *A* kurzgeschlossen und der Bogen erlischt.

Es war interessant, den Spannungsverlauf an dem selbstzündenden Abreißbogen gegenüber einem normalen Abreißbogen mit bewegten Elektroden zu untersuchen. Bei dem gewöhnlichen Abreißbogen erhält man Kurven der in Abb. 6 gezeigten Art, die von rechts nach links zu lesen sind:

Wir beobachteten folgende Phasen:¹⁾

A — Die Vorunterbrechung wird geschlossen, Spannung an den Elektroden 220 Volt.

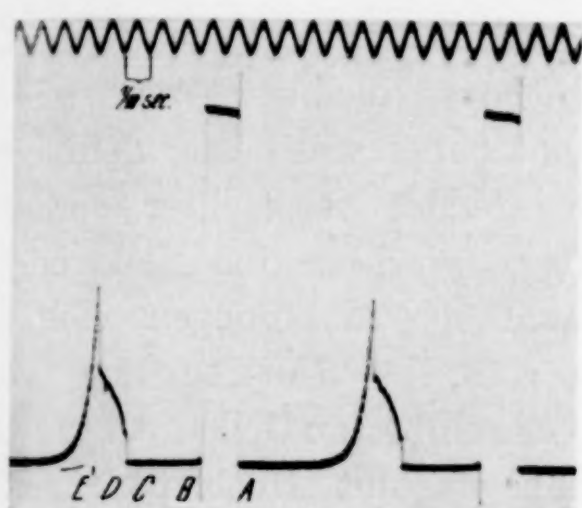


Abb. 6

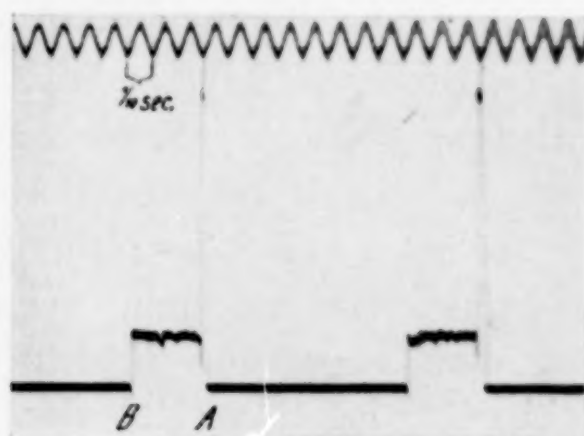


Abb. 7

Abb. 6. Spannungsverlauf bei dem Abreißbogen mit bewegten Elektroden und Vorunterbrechung; 220 Volt, 4 Amp., Kupferelektroden

Abb. 7. Spannungsverlauf bei dem selbstzündenden Abreißbogen; fester Elektrodenabstand, 220 Volt, 4 Amp., Kupferelektroden

- B — Die Elektroden berühren sich, dadurch Kurzschluß, Spannung an den Elektroden 0.
- C — Der Lichtbogen zündet, die Spannung fällt erst sehr schnell, dann langsamer, bis sich bei
- D — die Vorunterbrechung öffnet, Lichtbogen erlischt, Spannung steigt momentan an, die Kapazität lädt sich auf, um sich dann wegen Isolationsverlusten über
- E — langsam zu entladen. Die Vorunterbrechung ist offen. Spannung an den Elektroden 0.

Viel einfacher sind demgegenüber die Verhältnisse am selbstzündenden Abreißbogen (Abb. 7). Bei

¹⁾ Um die Erscheinungen besser trennen zu können, wurde die Geschwindigkeit des Abreißbogens so langsam wie möglich gewählt. Bei dem normalen Lauf erfolgen etwa 3 Zündungen pro Sekunde.

A — öffnet sich der Kurzschlußschalter, die Spannung springt momentan auf 220 Volt, und fällt sofort wieder zur Brenns spannung des Lichtbogens von 40—45 Volt ab bei Cu-Elektroden. Bei gleichbleibendem Elektrodenabstand hält sich auch die Brenns spannung des Lichtbogens weitgehend konstant, um bei

B — wenn der Kurzschlußschalter geschlossen wird, auf 0 abzufallen. Der Lichtbogen erlischt. Durch die dem Vorgang überlagerte Hochfrequenzspannung, die zwar durch Selbstinduktionen von der Oszillographenschleife weitgehend abgehalten wurde, sind die Kurven etwa unscharf.

Was schon äußerlich einleuchtend erscheint, zeigt die Registrierung deutlich: die Spannung am Lichtbogen bleibt während seiner ganzen Brennzeit unverändert. Man hat daher viel besser definierte Entladungsbedingungen, die sich auch jederzeit viel leichter reproduzieren lassen, als bei einem Abreißbogen mit bewegten Elektroden.

Während es bei der bisherigen Bauart des Abreißbogens vielfach Zündschwierigkeiten gab, wenn sich z. B. bei Untersuchung von Blut eine isolierende Schicht von Eiweißbestandteilen über die Elektroden legte, zündet der Abreißbogen mit Hochfrequenzentladung ohne jede Schwierigkeit. Seine Vorzüge bei der Analyse leicht oxydierender Metalle, die PFEILSTICKER besonders hervorhebt, sind offensichtlich. Auch quantitative Analysen von Metallen lassen sich mit ausreichender Genauigkeit durchführen, wie an dem Beispiel von Arsenbestimmungen im Kupfer an anderer Stelle gezeigt werden soll.

Zusammenfassung

1. Die Schaltungen am Abreißbogen zur Begrenzung der Bogenlänge werden besprochen.

2. Bei der quantitativen Analyse von Substanzen mit vielen Analysenpartnern können Fehlerquellen auftreten, auf die näher eingegangen wird.

3. Der Einfluß der Polung am Abreißbogen auf die Nachweisempfindlichkeit wird erörtert.

4. Es wird über Versuche mit einem von PFEILSTICKER angegebenen selbstzündenden Abreißbogen berichtet.

5. Die beiden Abreißbogenarten werden an Hand oszillographischer Registrierungen miteinander verglichen.

Freiburg i. Br., Radiologisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1937.

Die Löslichkeiten von Kohlenwasserstoffen in wasserfreiem Fluorwasserstoff und ihre Beeinflussungen

VON WILLI KLATT

Die Kohlenwasserstoffe zählen durchweg zu den in Fluorwasserstoff schwer- bis unlöslichen Verbindungen. Während jedoch die gesättigten Kohlenwasserstoffe vollends unlöslich sind, zeigt die Mehrzahl derjenigen Kohlenwasserstoffe, die über Doppelbindungen verfügen — abgesehen von solchen, die durch Fluorwasserstoff polymerisiert werden —, eine gewisse geringe Löslichkeit in dem wasserfreien Lösungsmittel. Obwohl die Lösungsgeschwindigkeiten sehr gering sind und sich teilweise über einen Zeitraum von 1 Stunde und darüber (falls der Sättigungspunkt erreicht werden soll) erstrecken, wurde versucht, die Löslichkeiten einiger Kohlenwasserstoffe quantitativ zu erfassen.

Die Bestimmung der Löslichkeit geschah in einem kleinen Quarzglaskölbchen mit einem Inhalt von rund 20 g Fluorwasserstoff, der aus Kaliumbifluorid gewonnen worden war¹⁾. Während der Dauer des Versuches wurde das Kölbchen durch einen Stopfen abgedichtet, welcher aus einer Mischung von 30 g Gips mit 15 g feinstem Al_2O_3 -Pulver besonders hergestellt wurde. Das erhärtete Material wurde dann vor der Benutzung einige Zeit intensiven Fluorwasserstoffdämpfen ausgesetzt.

Infolge der geringen Lösungsgeschwindigkeiten wurde in Vorversuchen die ungefähre Löslichkeit bestimmt, sodann diese Menge auf einmal in den Fluorwasserstoff gegeben und bei einigen Graden oberhalb der Versuchstemperatur in Lösung gebracht. Nach dem Eintritt der völligen Lösung wurde auf die Versuchstemperatur heruntergekühlt. Auf diese Weise konnte der Punkt bestimmt werden, bei dem zuerst in einer Zeit von längstens 30 Minuten Trübung eintrat. Ging diese Trübung bei geringer Erhöhung der Temperatur zurück, so galt dieser als Sättigungspunkt. Trotzdem ist, wie wiederholte Bestimmungen zeigten, mit einer Fehlergrenze im Mittel von 4% zu rechnen.

¹⁾ W. KLATT, Z. anorg. u. allg. Chem. **233** (1937), 310.

Löslichkeiten in Gewichtsprozenten

Temp. in °C	Benzol	Toluol	Anthrazen	m-Xylol	o-Xylol	Tetralin
+ 15	3,11	2,43	—	—	—	—
+ 10	2,82	2,05	3,43	—	—	—
+ 5	2,54	1,80	3,27	1,28	1,12	0,27
0	2,25	1,54	3,11	1,17	1,01	0,23
— 5	2,05	1,34	2,96	1,08	0,94	0,21
— 10	1,88	1,25	2,88	1,01	0,87	0,19
— 15	1,67	1,12	2,77	0,95	0,85	0,15
— 20	1,56	1,02	—	—	—	—

Für gewisse chemische Prozesse ist es nun von Wichtigkeit, eine möglichst große Menge eines Kohlenwasserstoffes in Lösung zu halten, ohne die Lösung dabei stark zu rühren oder zu schütteln. So wurde daher eine bei früheren Untersuchungen¹⁾ gemachte Feststellung, nach der es möglich war, durch Zusatz anorganischer Metallsalze die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen in Fluorwasserstoff zu erhöhen, nunmehr weiter untersucht. Von einer großen Zahl anorganischer Verbindungen, die der Prüfung oblagen, zeigten jedoch in der Hauptsache nur die Salze der Schwermetalle die Fähigkeit, die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in Fluorwasserstoff zu erhöhen. Im besonderen wurde Quecksilbercyanid, Quecksilberazid, Silberazid, Silberfluorid und Thallofluorid als geeignet befunden, eine bemerkenswerte Löslichkeitserhöhung zu bewerkstelligen.

Was die Lösungen der Kohlenwasserstoffe nun selbst anbetrifft, so sind sie teils gefärbt, teils ungefärbt. Benzol ergibt z. B. eine farblose Lösung; Toluol und Tetralin färben den Fluorwasserstoff rotbraun, und Anthracen²⁾ erteilt der Lösung sogar eine starke olivgrüne Färbung. Durch den Zusatz der soeben genannten Schwermetallsalze, die allein für sich in Fluorwasserstoff gelöst dem Lösungsmittel keine Färbung erteilen, können nun die Farbtönungen der Lösungen der Kohlenwasserstoffe in Fluorwasserstoff umschlagen. So wird beispielsweise die rotbraune Lösung von Toluol in Fluorwasserstoff bei Zusatz von Silberazid farblos, bei Quecksilberazid schwach gelblich und bei Zusatz von Quecksilbercyanid, Thallofluorid sowie Silberfluorid stärker rot. Phenanthren löst sich in Fluorwasserstoff ganz minimal zur farblosen Lösung auf. Bei Anwesenheit genannter Schwermetallsalze wird die Löslichkeit etwas erhöht, wobei sich die Lösung blaugrün färbt. Diese „Phenanthrenreaktion“ konnte mit Erfolg benutzt werden, um Spuren von Silberionen (d. h. Verunreinigungen) in Fluorwasserstoff

¹⁾ W. KLATT, Diss. Greifswald, 1932.

²⁾ W. KLATT, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 235.

nachzuweisen. Letztere gelangen leicht durch das Aufbewahren des Fluorwasserstoffes in silbernen oder versilberten Gefäßen in Lösung. Sind nun Spuren von Silberionen vorhanden, so färben sich eingeworfene Phenanthrenkriställchen oberflächlich blaugrün an. Bei höheren Konzentrationen an Silberionen entsteht entsprechend eine blaugüne Lösung*).

Nähere Untersuchungen über die Ursachen dieser Löslichkeitsbeeinflussungen zeigten bei einigen Kohlenwasserstoffen das Vorliegen ganz bestimmter Verhältnisse: Die Löslichkeitserhöhung der genannten Kohlenwasserstoffe in Fluorwasserstoff, bewirkt durch die Metallsalze, stellt ein ganzzahliges molekulares Verhältnis dar; im allgemeinen 4:1. Dieses bedeutet, daß die Lösung eines Moles Silberazid, Silberfluorid, Quecksilbercyanid und Quecksilberazid bedingt, daß bei der Lösung eines Kohlenwasserstoffes nach Erreichung seiner Löslichkeitsgrenze noch weitere 4 Mole der Verbindung in Lösung gehen. Infolge Materialmangels konnten bei Thallofluorid nicht so eindeutige Ergebnisse erzielt werden, und es besteht die Möglichkeit, daß hierbei das molekulare Lösungsverhältnis Thallofluorid: Kohlenwasserstoff nur 1:2 beträgt.

Ein weiterer Versuch zeigt die Umkehrbarkeit dieser Beeinflussungen. In Fluorwasserstoff wurde eine solche Menge Schwermetallsalz gegeben, die sich sicher nicht mehr auflöste. Eine Zugabe von Kohlenwasserstoff bewirkte die allmähliche Abnahme des Bodenkörpers und damit die Lösung des überschüssigen Metallsalzes. Wie die Berechnung ergab, war in dem Augenblick, wo völlige Lösung eintrat, das molekulare Verhältnis von Metallsalz: Kohlenwasserstoff gleich 1:4 (abzüglich des Anteiles des Kohlenwasserstoffes, der in Fluorwasserstoff an sich bei der Temperatur löslich ist).

Es kann also von einem völlig reziproken Verhalten der Löslichkeiten gesprochen werden; Schwermetallsalz bewirkt die Lösung einer überschüssigen Kohlenwasserstoffmenge und umgekehrt bringt ein Kohlenwasserstoff überschüssiges Metallsalz zur Auflösung. Auf diese Weise ist es möglich, größere Mengen der einen oder der anderen Verbindung in Fluorwasserstoff zu lösen.

Die theoretische Erfassung denkbarer Umsetzungen wurde nicht weiter verfolgt. Naheliegend könnte an das Entstehen einer Additions- oder Komplexverbindung, etwa in der Art $[\text{MeK}_4]\text{X}$ ($\text{Me} = \text{Metall}$,

*) Anm.: Da Fällungsreaktionen in Fluorwasserstoff analog der analytischen Chemie des Wassers nicht bekannt sind, dürften Farbreaktionen die Möglichkeit geben, in Fluorwasserstoff gelöste Ionen (analytisch) nachzuweisen.

K = Kohlenwasserstoff, X = Säurerest) gedacht werden. Eine solche Verbindung wurde jedoch nicht erhalten. Zersetzungen wurden ebenfalls nicht beobachtet; die Metallsalze können außerdem zurückgewonnen werden.

Für die Löslichkeit und das Verhalten der Kohlenwasserstoffe in Fluorwasserstoff wurde folgender Überblick erhalten:

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe waren in Fluorwasserstoff stets unlöslich und konnten durch Metallsalze hierin nicht beeinflusst werden. Beispiele: Methan, Pentan, Cyclohexan, Dekalin, Hexahydrotoluol.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe ließen sich in drei weitere Gruppen zergliedern:

1. Solche, die an sich eine geringe Löslichkeit aufweisen. Sie ist in vielen Fällen durch Zusatz genannter Metallsalze zu erhöhen. Beispiele: Benzol, Toluol, Xylol, Tetralin.

2. Solche, die durch Fluorwasserstoff polymerisiert werden. Beispiele: Amylen, Butadien, Inden.

3. Solche, die ungelöst bleiben. Beispiel: Diphenyl.

Zusammenfassung

Es werden die Löslichkeiten von Benzol, Toluol, Anthracen, m- und o-Xylol sowie Tetralin bei mehreren Temperaturen bestimmt und ihre Beeinflussung durch Quecksilbercyanid, Quecksilberazid, Silberazid, Silberfluorid und Thallofluorid untersucht. Die Löslichkeitserhöhung von Kohlenwasserstoffen durch Metallsalz ist ein konstantes molekulares Verhältnis, im allgemeinen 4 : 1. Die Beeinflussung ist reziprok. Gesättigte Kohlenwasserstoffe sind unlöslich.

Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. September 1937.